ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1890.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XIX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LA PERSÉITE;

Par M. MAQUENNE.

La perséite est une matière sucrée, non réductrice, qui existe en abondance dans les feuilles, dans les fruits, et surtout dans les graines de l'Avocatier (*Laurus persea*); elle paraît même être spéciale à cette plante, car jusqu'à présent la perséite n'a été signalée dans aucune autre espèce.

Confondue avec la mannite, d'abord par Avequin, qui l'a découverte en 1831, puis par Melsens qui en fit l'analyse, la perséite a été étudiée surtout par MM. Müntz et Marcano [1]; après avoir vérifié qu'elle présente la même composition centésimale que les mannites $C^6H^{14}O^6$, ces auteurs ont reconnu que la perséite se distingue de la mannite ordinaire par son point de fusion plus élevé, par sa forme cristalline, ainsi que par l'absence de pouvoir rotatoire; et de la dulcite, qui fond à la même température, en ce qu'elle cristallise moins nettement et en ce qu'elle devient dextrogyre lorsqu'on ajoute du borax à ses solutions aqueuses.

MM. Müntz et Marcano concluent de leurs recherches

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 279; 1884.

que la perséite constitue un principe immédiat particulier, une mannite nouvelle isomérique de la mannite de la manne ; ils terminent leur Mémoire en décrivant un dérivé nitré de la perséite et en examinant les variations de richesse que subissent les fruits de l'Avocatier à mesure qu'ils approchent de la maturation complète ; ils signalent en passant la présence, dans ces mêmes fruits, d'un saccharose et d'un sucre réducteur dont la nature n'a pas été déterminée.

J'ai repris l'étude de la perséite en vue d'élucider sa constitution moléculaire, espérant obtenir dans ses produits de transformation quelque dérivé hexylique déterminable ; j'ai été singulièrement surpris lorsque j'ai dû reconnaître que, contrairement à ce que l'on supposait, la perséite n'est pas un isomère, mais bien un homologue supérieur des véritables mannites.

Il existe en effet, entre la mannite et la perséite, une relation du même ordre que celle qu'a signalée Kiliani entre l'arabinose et le dextrose, et, de même qu'il serait fort difficile de distinguer par l'analyse élémentaire leurs produits d'hydrogénation, l'arabite et la mannite, il était impossible de conclure avec certitude à l'isomérie de la mannite et de la perséite par le seul examen de leurs compositions élémentaires.

Cette impossibilité s'étend jusqu'aux éthers des mêmes corps ; parmi ceux-ci, en effet, les éthers saturés peuvent seuls être préparés purs, et, dans la série des alcools polyatomiques qui commence au glycol et se poursuit, par la glycérine et l'érythrite, jusqu'à la perséite, ces éthers sont tous compris dans la formule générale $C^nH^{n+2}O^nR^n$ dont les rapports, à partir d'une certaine valeur de n, ne se modifient évidemment que d'une quantité insignifiante lorsqu'on y change n en $n \pm 1$.

La variation de poids moléculaire qui résulte d'une semblable substitution ne peut être davantage établie par la

méthode cryoscopique, qui ne présente pas suffisamment de sensibilité; il ne reste donc plus, pour résoudre la question, que l'étude des dérivés volatils ou incomplets des corps que l'on suppose homologues. On verra bientôt que les uns et les autres ont donné lieu à des conclusions identiques; j'adopterai celles-ci dès le début de ce Mémoire et je représenterai immédiatement la perséite par sa véritable formule $C^7H^{16}O^7$.

Préparation de la perséite. — La perséite utilisée dans ces recherches a été extraite des graines de l'Avocatier, par une méthode très analogue à celle qu'ont employée MM. Müntz et Marcano; je la rappellerai ici brièvement.

Les graines, réduites en pulpe, sont épuisées méthodiquement, à trois reprises différentes, par l'eau à 60°; chaque macération doit durer au moins deux heures, et la pulpe de troisième épuisement doit être pressée de façon à en extraire toutes les parties solubles.

Le liquide ainsi obtenu est précipité par le sous-acétate de plomb, dont on doit éviter un excès, puis filtré à la chausse; on enlève alors le plomb resté dissous par l'hydrogène sulfuré et l'on concentre jusqu'à consistance sirupeuse. Par addition d'alcool méthylique, la perséite cristallise rapidement; on la purifie par des lavages à l'alcool méthylique, puis par deux cristallisations successives dans l'eau, toujours en présence d'alcool méthylique.

Les noyaux qui ont servi à cette préparation m'ont été adressés de la Martinique, par le gracieux intermédiaire de M. Lochert, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon. Je suis heureux de pouvoir le remercier ici de l'extrême obligeance avec laquelle il a bien voulu me les procurer.

Malheureusement, un grand nombre de graines s'étaient altérées pendant le transport et avaient subi un commencement de fermentation; quelques-unes même avaient germé : aussi n'ai-je pu obtenir le rendement énorme (6 à

8 pour 100) signalé par MM. Müntz et Marcano; 120^{kg} de graines ont fourni seulement 1650^{gr} de perséite pure, soit 1,375 pour 100.

En revanche, les eaux mères de cristallisation de la perséite contenaient une quantité considérable de sucre réducteur, tandis que les graines étudiées par MM. Müntz et Marcano n'en renfermaient que fort peu.

Je me suis attaché d'abord à la détermination de ce produit, que l'on était en droit de supposer contenir quelque glucose nouveau.

Sucre réducteur des graines de l'Avocatier. — Pour isoler ce sucre et le séparer surtout des matières minérales avec lesquelles il se trouve mélangé, on a soumis les eaux mères de la perséite à la distillation, de manière à chasser la plus grande partie de l'alcool méthylique, puis on a ajouté un léger excès d'acide perchlorique qui a déterminé une cristallisation abondante de perchlorate de potasse; on a alors concentré dans le vide, à basse température, puis traité par l'éther, à plusieurs reprises, pour éliminer les acides libres. On a ensuite précipité de nouveau par le sous-acétate de plomb, puis par l'acide sulfhydrique, de manière à décolorer autant que possible la dissolution; enfin l'on a repris le sirop provenant de la concentration des liquides par l'alcool méthylique fort, qui sépare une petite quantité de perséite restée dissoute; l'éther détermine alors la précipitation des glucoses sous forme d'une masse sirupeuse jaunâtre, ne laissant que des traces de cendres à la calcination.

Ce produit possède une saveur fortement sucrée; il réduit abondamment la liqueur de Fehling, à l'ébullition, et son pouvoir réducteur reste le même après qu'on l'a chauffé pendant quelques minutes avec un acide fort étendu; il ne contient donc pas de saccharose, et à ce propos je crois utile de faire remarquer que la décoction des graines, avant d'être soumise aux traitements que je viens de dé-

crire, n'en renfermait pas davantage : le saccharose signalé par MM. Müntz et Marcano avait sans doute été interverti pendant la fermentation ou la germination des graines que j'ai employées.

Le sucre réducteur de l'Avocatier est lévogyre : en solution étendue de manière à correspondre par son pouvoir réducteur à 6,67 pour 100 de glucose ordinaire, il a donné, dans un tube de $0^m,20$, une déviation à gauche de $2°,73$; un autre essai, effectué sur une solution à 4,17 pour 100, a donné une rotation de $1°,70$. Ces résultats, qui concordent exactement, conduisent au pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = -20°,4,$$

très voisin de celui du sucre interverti ordinaire.

Traité par l'acide nitrique étendu, au bain-marie, il a donné de l'acide saccharique, facile à reconnaître en le transformant en sel monopotassique peu soluble : il renferme donc du dextrose. Enfin, avec l'acétate de phénylhydrazine, il a fourni une osazone peu soluble, cristallisant en aiguilles palmées, fusible à 205°, en un mot identique, par tous ses caractères extérieurs, à la phénylglucosazone de Fischer.

On peut donc considérer comme certaine la présence du sucre interverti dans les eaux mères de préparation de la perséite. Ce sucre existe-t-il à l'état normal dans les fruits ou, au contraire, a-t-il pris naissance dans l'altération que j'ai signalée plus haut? c'est ce qu'il est impossible de décider actuellement. Remarquons néanmoins ce fait fort curieux que la perséite, qui est certainement un composé heptylique, semble se transformer ici en un mélange de glucoses qui, l'un et l'autre, ne renferment plus que six atomes de carbone.

Composition et propriétés de la perséite. — L'analyse suivante de la perséite a porté sur un échantillon rigoureusement pur, ne laissant pas de résidu à l'incinération;

il avait été obtenu par saponification de la perséite heptacétique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène sur 0gr,500.

Acide carbonique	0gr,723
Eau	0gr,337

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	39,44	39,62
Hydrogène	7,49	7,55

A l'état de pureté, la perséite fond, comme la dulcite, à 188° (corrigé).

La perséite est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble au contraire à froid : on a trouvé, en évitant toute trace de sursaturation par une agitation prolongée avec un excès de perséite solide, que, à la température de 18°,4, 10cc de dissolution, pesant 10gr,1814, renferment 0gr,5179 de perséite sèche. Il en résulte qu'une partie de perséite se dissout, à cette température, dans 18,6 parties d'eau, soit une solubilité de 5,08 pour 100, par rapport au poids de la dissolution. Ce nombre est voisin de celui que donnent MM. Müntz et Marcano dans leur Mémoire.

A peu près insoluble dans l'alcool absolu, la perséite se dissout en petite quantité dans l'alcool à 90° bouillant et s'en dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles extrêmement fines, légères et soyeuses.

Dans l'eau, elle cristallise en aiguilles microscopiques, qui se réunissent d'ordinaire pour former des mamelons d'aspect terne et opaque.

Examinée au polarimètre, dans un tube de 0m,50, elle paraît inactive, ou peut-être très légèrement lévogyre ; mais, en présence de borax, elle devient fortement dextrogyre, ainsi que la mannite ordinaire. Ce fait montre que la perséite, de même que les autres matières sucrées à chaîne ouverte, renferme au moins un atome de carbone dissymétrique.

Tous ces caractères concordent exactement avec ceux qu'indiquent MM. Müntz et Marcano; le produit qui fait l'objet de ces recherches est donc bien identique à celui qu'ont étudié les auteurs précédents.

Essai cryoscopique. — Dans l'espoir d'en tirer une première indication sur la véritable formule de la perséite, dès le début de mes recherches, j'ai appliqué à cette substance la méthode de congélation de M. Raoult.

Une dissolution renfermant 2^{gr} de perséite pour 50^{gr} d'eau s'est congelée à $-0°,43$, d'où l'on déduit pour la valeur du poids moléculaire correspondant

$$M = \frac{19,2 \times 4}{0,43} = 179.$$

Ce nombre, très voisin de 182, qui exprime le poids moléculaire des mannites en C^6, semble vérifier l'isomérie admise jusqu'à présent de la mannite et de la perséite; mais il faut remarquer qu'il se rapporte à un abaissement du point de congélation inférieur à $0°,5$, ce qui, d'après M. Raoult lui-même, est une condition essentiellement désavantageuse : en effet, la constante, que j'ai supposée ici égale à 19,2, est alors fréquemment supérieure à 20, d'où il résulte que le poids moléculaire calculé est inférieur au poids moléculaire réel (1).

La faible solubilité de la perséite dans l'eau ne m'a pas permis de poursuivre plus loin cette étude, dont le résultat reste ainsi fort douteux.

ÉTHERS DE LA PERSÉITE.

Perséite heptacétique $C^7H^9(C^2H^3O^2)^7$. — On obtient rapidement ce composé en chauffant à l'ébullition 10^{gr} de perséite avec 50^{gr} d'anhydride acétique, en présence d'un

(1) Raoult, *Conférences faites à la Société chimique de Paris*, p. 152; 1883-1886.

fragment de chlorure de zinc fondu. Après quelques minutes la réaction est terminée; on précipite alors par l'eau, on recueille l'acétine sur un filtre, on la lave soigneusement et on la purifie par une cristallisation dans l'alcool. Le rendement est considérable, presque théorique.

La perséite heptacétique est une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud; ses solutions alcooliques possèdent la saveur amère que l'on connaît à la plupart des éthers polyacétiques.

Ce corps fond à 119° et se volatilise sensiblement à plus haute température; il brûle à l'air, quand on l'a fortement chauffé, avec une belle flamme blanche, sans laisser de résidu.

Les acides ou les alcalis, en solution alcoolique, le saponifient rapidement et régénèrent ainsi la perséite inaltérée.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

	gr
Matière	0,500
Acide carbonique	0,913
Eau	0,270

2° *Dosage du carbone acétique.*

Pour déterminer la proportion d'acide acétique que renferme ce produit, on a chauffé, à 100°, $0^{gr},500$ d'acétine avec un léger excès de baryte, en présence d'alcool à 50°; après deux heures, on a séparé l'excès de baryte par l'acide carbonique, à la température de l'ébullition, et l'on a dosé le baryum resté dissous à l'état d'acétate au moyen de l'acide sulfurique.

On a ainsi trouvé :

Sulfate de baryum .... $0^{gr},810$

correspondant à

Carbone acétique............ $0^{gr},1668$

En résumé, l'acétine de la perséite présente une composition qui s'accorde exactement avec la formule $C^{21}H^{30}O^{14}$:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total........	49,80	49,80
Hydrogène...........	6,00	5,93
Carbone acétique.....	33,37	33,20

Perséite heptabutyrique $C^7H^9(C^4H^7O^2)^7$. — On a obtenu ce corps en chauffant dans une fiole, jusqu'à dissolution complète, 10^{gr} de perséite avec 50^{gr} de chlorure de butyryle et quelques fragments de planure de zinc. Après refroidissement, l'eau a séparé une huile dense qui a été agitée à plusieurs reprises avec une solution de carbonate de potasse, puis dissoute dans l'éther et, après évaporation du dissolvant, séchée sur du chlorure de calcium fondu.

Ainsi préparé, ce produit renferme presque toujours un peu de chlore, quelquefois plus de 1 pour 100 ; il est probable qu'il retient une trace de butyrochlorhydrine que l'on ne peut en séparer d'une manière complète.

La perséite heptabutyrique est liquide, de consistance sirupeuse, complètement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle possède une odeur légèrement butyrique. Sensiblement volatile à chaud, la perséite heptabutyrique n'est pas distillable ; dans le vide, son point d'ébullition paraît être situé vers 300°.

Très combustible à chaud, la perséite heptabutyrique brûle à l'air, comme l'acétine précédente, sans laisser aucun résidu charbonneux ; elle est de même saponifiée par les acides ou les alcalis, en présence de l'alcool ; dans le premier cas, il se forme du butyrate d'éthyle, en même temps que la perséite devient libre.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

	gr
Matière	0,440
Acide carbonique	0,958
Eau	0,312

2° *Dosage du carbone butyrique.*

En opérant de la même manière que pour l'heptacétine précédemment décrite, on a trouvé, pour 0gr,505 de perséite heptabutyrique :

Sulfate de baryum	0gr,597

correspondant à

Carbone butyrique	0gr,246

L'échantillon qui a servi à cette analyse renfermait 1,2 pour 100 de chlore. Si l'on retranche du poids total de baryum resté dissous celui qui correspond à cette dose de chlore, on trouve seulement 0gr,2417 de carbone butyrique.

Une seconde analyse, effectuée sur un produit exempt de chlore et qui avait été chauffé pendant quelque temps dans le vide, à 300°, ce qui lui avait communiqué une teinte jaunâtre et une légère fluorescence verte, a donné, pour 0gr,462 de matière :

Sulfate de baryum	0gr,547

correspondant à

Carbone butyrique	0gr,2254

Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total	59,38	59,83
Hydrogène	7,88	8,26
Carbone butyrique	47,87 - 48,78	47,86

Perséite heptanitrique $C^7H^9(AzO^3)^7$. — Pour obtenir ce produit, on dissout la perséite dans cinq fois environ son poids d'acide azotique fumant, puis on ajoute peu à peu, en agitant et en évitant avec soin toute élévation de température, un excès d'acide sulfurique concentré : la nitroperséite se précipite en grumeaux volumineux qui augmentent encore lorsqu'on traite toute la masse par l'eau. Le précipité est lavé sur filtre jusqu'à disparition de toute réaction acide, et finalement dissous dans l'alcool d'où il cristallise par refroidissement.

La nitroperséite présente la forme d'aiguilles blanches, fines et légères, ordinairement groupées autour d'un centre commun; insoluble dans l'eau, elle se dissout assez bien dans l'alcool bouillant; stable à froid, la nitroperséite se ramollit vers 132°, quand on la chauffe lentement, et fond à 138° (corrigé) sans décomposition; au-dessus de cette température, elle se détruit peu à peu en dégageant des gaz.

Chauffée rapidement sur une lame de platine, cette substance fuse sans détoner; elle détone, au contraire, sous le choc du marteau, mais moins vivement que la nitromannite ou la nitroinosite.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

Matière	gr 0,300
Acide carbonique	0,179
Eau	0,055

2° *Dosage de l'azote.*

Matière	0,500

Gaz recueilli : $77^{cc},8$ à $12°,5$ et $746^{mm},5$ (corrigé), pesant $91^{mgr},75$.

La nitroperséite renferme, par suite :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.............	16,27	15,94
Hydrogène..........	2,04	1,71
Azote...............	18,35	18,59

ACÉTAL DIBENZOIQUE DE LA PERSÉITE $C^7H^{12}O^7(CH-C^6H^5)^2$.

Ce composé, analogue à l'acétal benzoïque de la mannite, récemment décrit par M. Meunier (¹), se prépare de la manière suivante : on dissout la perséite dans une très petite quantité d'eau bouillante, on la précipite de nouveau par un excès d'alcool absolu, puis on fait passer dans toute la masse un courant de gaz chlorhydrique sec, jusqu'à refus. Si alors on ajoute de l'aldéhyde benzoïque, le liquide trouble s'éclaircit subitement, et, au bout de quelques heures, précipite des aiguilles extrêmement fines, que l'on recueille sur un filtre et que l'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'eau bouillante.

Ce corps est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, même bouillant; il se ramollit par la chaleur vers 219°, sans présenter de point de fusion net. De même que l'acétal de la mannite, il est décomposé par les acides forts étendus, à l'ébullition, en régénérant l'aldéhyde benzoïque et la perséite.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène*

I.	Matière.............	0^{gr},380 (produit un peu jaune)
	Acide carbonique....	0,897
	Eau................	0,213
II.	Matière............	0,512 (produit très blanc)
	Acide carbonique....	1,205
	Eau................	0,275

(¹) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1425 et 1732.

2° *Dosage de la perséite.*

Pour doser la perséite dans cette combinaison, on a chauffé au bain-marie $0^{gr},500$ d'acétal en tube scellé, pendant une heure, avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le liquide clair a été alors évaporé presque à sec, à la température de 50°, et le résidu, repris par une très petite quantité d'eau, a été additionné d'un excès d'alcool éthéré qui précipite la perséite. On a ainsi recueilli $0^{gr},272$ de perséite pure.

On déduit de ces nombres la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	64,38 - 64,19	64,95
Hydrogène....	6,22 - 5,97	6,19
Perséite......	54,40	54,64

Il est à noter que l'analyse de ce corps ne correspond à aucun des acétals possibles de la mannite ou de ses isomères, tandis qu'elle est parfaitement d'accord avec la formule d'un acétal dibenzoïque dérivé de l'alcool $C^7H^{16}O^7$.

Remarque. — Au point de vue spécial de la formule qu'il convient d'attribuer à un alcool polyatomique, l'étude des acétals donne des indications beaucoup plus nettes que celle des éthers : l'analyse de deux acétals dérivant d'alcools homologues en C^n et en C^{n+1} conduit à des résultats très différents, alors que les éthers saturés des mêmes alcools présentent des compositions à peu près identiques. Ce fait tient à ce que chaque molécule d'aldéhyde, en s'unissant à un alcool polyvalent, fait disparaître en même temps deux de ses fonctions alcooliques, en sorte que si n est impair, dans l'hypothèse d'un alcool dont l'atomicité est égale au nombre d'atomes de carbone qu'il renferme, l'acétal contient encore un groupe alcoo-

lique CH^2OH ou CHOH libre, dont la présence change nécessairement, quand on passe d'un terme quelconque de la série à son homologue voisin, les rapports du carbone contenu dans l'alcool primitif au carbone que renferme l'aldéhyde.

Cette considération, qui s'applique à tous les composés polyatomiques susceptibles de donner naissance à des acétals, peut être d'un précieux secours dans l'étude des corps qui ne donnent pas de dérivés suffisamment volatils pour permettre une détermination de densité de vapeur.

Dans le cas actuel, cette méthode nous conduit à admettre pour la perséite la formule $C^7H^{16}O^7$; nous verrons bientôt une vérification importante de ce résultat imprévu.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LA PERSÉITE.

Dès la température de l'ébullition, la perséite est très facilement attaquée par l'acide iodhydrique, qui la transforme, partie en produits volatils qui sont entraînés par la vapeur d'eau, partie en une substance résineuse fixe qui est évidemment un produit de polymérisation des corps précédents.

Les proportions qui ont paru les plus avantageuses pour l'obtention du produit volatil sont les suivantes :

	gr
Perséite	15
Acide iodhydrique (D = 1,85)	80
Phosphore rouge	7

On chauffe rapidement ce mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant ; vers 100°, il se déclare une vive réaction, et l'on voit distiller, en même temps que de l'acide iodhydrique aqueux, une huile brune, dense, facile à séparer par décantation et qui se décolore à peu près complètement au contact d'une lessive de potasse.

Le résidu de la distillation possède une odeur goudronneuse et présente d'ordinaire une teinte brun verdâtre que nous aurons occasion de revoir fréquemment dans l'étude des produits de réduction de la perséite.

Les proportions précédentes donnent environ 6gr d'huiles volatiles brutes; pour réunir une quantité de matière suffisante, on a traité ainsi d'abord 300gr, puis 400gr de perséite, en opérant chaque fois sur des fractions de 15gr. Le rendement a, en effet, des tendances à diminuer lorsque la réaction porte sur une plus grande quantité de substance.

Le produit huileux, obtenu comme on vient de le dire, renferme encore quelques matières résineuses; pour séparer celles-ci, il convient de redistiller toute la masse dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide est alors sensiblement incolore; mais il prend bientôt, à la lumière, une teinte brune due à la mise en liberté d'un peu d'iode.

Si l'on distille ce produit, après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium, dans un petit matras de Würtz, on voit l'ébullition commencer vers 100°; le thermomètre monte alors très lentement jusqu'à 110°, et, entre ces limites de température, on recueille un liquide incolore, très mobile, plus léger que l'eau, et qui représente environ $\frac{1}{3}$ du volume total du produit brut.

Au-dessus de 110°, la matière restant dans l'appareil distillatoire se colore fortement; il se dégage des vapeurs d'iode, des fumées épaisses d'acide iodhydrique, et le thermomètre monte avec rapidité; vers 188°, le dégagement d'iode cesse, le liquide résidu se décolore, et, entre 190° et 200°, il passe un produit jaune rougeâtre, relativement abondant, d'une odeur éthérée particulière et plus dense que l'eau. Lorsque le thermomètre a atteint la température de 200°, l'appareil ne renferme plus que très peu d'un liquide épais, brun, qui se colore en vert intense aussitôt que, par refroidissement, l'air arrive à son contact.

Le produit que l'on recueille entre 100° et 110° passe entièrement, après rectification, de 103° à 105°; il est alors aussi pur que possible. Quant au corps qui distille de 190° à 200°, il est à peu près impossible de le purifier davantage; il se décompose, en effet, partiellement, à chaque rectification, en dégageant de l'acide iodhydrique; on a pu néanmoins le resserrer entre les limites 192°-196° sous la pression ordinaire, et 92°-95° sous 50mm de mercure.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique, la perséite se transforme donc nettement en deux produits principaux : l'un qui distille entre 103° et 105°, que nous allons voir être un hydrocarbure; l'autre qui bout vers 195° et qui est un iodure alcoolique. Nous examinerons successivement ces deux composés.

CARBURE BOUILLANT A 103°-105°.

Purifié par plusieurs rectifications sur le sodium, de manière à détruire les composés oxygénés qu'il renferme presque toujours à l'état brut, ce produit possède une odeur qui rappelle un peu l'éther de pétrole; très combustible, il brûle à l'air avec une flamme brillante et fuligineuse. Sa densité par rapport à l'eau, à 18°, a été trouvée égale à 0,778 et 0,780, sur deux échantillons différents.

L'analyse et la densité de vapeur de ce corps montrent qu'il présente la composition d'un carbure tétravalent C^7H^{12}.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

I.	Matière	gr 0,202	(1er traitement de la perséite)
	Acide carbonique	0,640	
	Eau	0,234	
II.	Matière	0,284	(2e traitement de la perséite)
	Acide carbonique	0,904	
	Eau	0,325	

III Matière	0gr,254 (2e traitement)
Acide carbonique	0,812
Eau.................	0,292

Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

	Trouvé			
	1er traitement.	2e traitement.		Calculé.
Carbone......	86,41	86,81	87,19	87,50
Hydrogène ...	12,87	12,72	12,77	12,50

2° *Densité de vapeur par la méthode Meyer.*

I.	Matière...........	0gr,154 (1er traitement)
	Température......	132° (alcool amylique)
	Air dégagé........	35cc,05 à 19°,5 et 744mm,2 (corr.)

D = 3,72.

II.	Matière...........	0gr,1248 (1er traitement)
	Température......	160° (térébenthène)
	Air dégagé........	29cc,8 à 19°,5 et 744mm,2

D = 3,54.

III.	Matière...........	0gr,127 (1er traitement)
	Température......	182° (aniline)
	Air dégagé........	31cc,0 à 19°,5 et 744mm,2

D = 3,47.

IV.	Matière...........	0gr,207 (2e traitement)
	Température......	182° (aniline)
	Air dégagé........	50cc,6 à 22°,0 et 740mm,9 (corr.)

D = 3,48.

V.	Matière...........	0gr,137 (2e traitement)
	Température......	213° (benzoate d'éthyle)
	Air dégagé........	34cc,15 à 20°,0 et 736mm,1

D = 3,44.

VI.	Matière...........	0gr,154 (2e traitement)
	Température......	213° (benzoate d'éthyle)
	Hydrogène dégagé.	38cc,15 à 20°,0 et 736mm,1

D = 3,46.

La dernière détermination a été faite dans l'hydrogène, pour éviter l'oxydation possible du carbure en présence de l'air chaud; on voit qu'elle a donné le même résultat que les expériences exécutées dans l'air.

L'examen de ces chiffres montre que la densité de vapeur du carbure, anormale de 130° à 160°, devient constante à partir de 180°, et que l'on peut prendre comme suffisamment approché le nombre 3,45 qui représente la moyenne des résultats obtenus au-dessus de cette température.

Or, le poids moléculaire correspondant à cette densité de vapeur est 99, valeur très voisine de 96, qui exprime le poids moléculaire de l'heptine C^7H^{12}, et suffisamment éloignée du nombre 86, qui correspond à l'hexane, pour nous permettre de rejeter définitivement toute formule en C^6 pour le carbure que nous étudions, et par conséquent aussi pour la perséite d'où il dérive.

Les analyses précédentes montrent toutes un léger déficit de carbone; ces petits écarts tiennent vraisemblablement à la présence, dans le carbure C^7H^{12}, d'une petite quantité d'heptylène qu'il est impossible de séparer par la distillation, et peut-être aussi à ce que les produits analysés renfermaient encore une trace d'oxygène.

L'hydrocarbure qui se forme dans l'action de l'acide iodhydrique sur la perséite est donc un heptine, c'est-à-dire un produit qui présente la composition d'un carbure acétylénique ou diéthylénique. Disons de suite qu'il ne possède aucune des propriétés qui caractérisent ces carbures : il n'est pas acétylénique, car il ne donne pas de réaction avec le chlorure cuivreux ni avec le nitrate d'argent ammoniacal ou alcoolique; avec le chlorure mercurique, en solution aqueuse, il donne, à la suite d'une agitation prolongée, un précipité d'abord blanc qui, peu à peu, devient rose, puis violacé, enfin noir après plusieurs jours de contact. Il n'est pas davantage diéthylénique; car, dans

toutes ses réactions, il fonctionne, ainsi qu'on va le voir, comme divalent.

Action des haloïdes. — Le brome agit avec violence, même à 0°, en sorte qu'on doit, pour modérer l'action, dissoudre le carbure dans plusieurs fois son volume d'éther; on constate alors qu'il se fixe deux atomes de brome sur chaque molécule d'heptine qui, par conséquent, se transforme en un bibromure $C^7H^{12}Br^2$. Ce corps est cristallisable, mais ne peut être analysé : en effet, il se colore en vert quelques minutes seulement après sa préparation et ne tarde pas à se transformer en un produit de polymérisation amorphe et d'apparence résineuse : en même temps il se dégage de l'acide bromhydrique.

L'iode attaque l'heptine, même à froid, et donne une résine brune qui devient verte au contact des alcalis étendus. Cette circonstance explique la formation des corps polymérisés qui restent comme résidu lorsqu'on réduit la perséite par l'acide iodhydrique.

Action des acides. — L'acide chlorhydrique sec n'agit pas à froid; mais, si l'on chauffe l'heptine à 150° avec un excès d'acide chlorhydrique très concentré, on obtient un chlorhydrate $C^7H^{13}Cl$ qui bout en se décomposant vers 140°, sous la pression atmosphérique; dans le vide, il distille assez régulièrement de 50° à 55°.

Dosage du chlore par la chaux.

Matière	0gr,280
Chlorure d'argent	0gr,289

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	25,54	26,79

Le chlorhydrate d'heptine est saponifié par la potasse alcoolique, par l'acétate de plomb, en présence d'anhydride acétique, et par le zinc-éthyle, en solution éthérée, en régénérant dans tous les cas l'heptine primitif.

Le brome l'attaque avec facilité, mais en dégageant de l'acide bromhydrique, ce qui montre que le chlorhydrate d'heptine fonctionne comme un corps saturé.

L'acide iodhydrique fumant s'unit à l'heptine, même à la température ordinaire, en donnant un iodhydrate $C^7H^{13}I$ en tout semblable au composé précédent, qui distille dans le vide vers 65° et se décompose quand on le chauffe sous la pression atmosphérique, en présentant cependant un point d'arrêt marqué entre 145° et 150°.

L'iodhydrate d'heptine est immédiatement saponifié par la potasse alcoolique, avec dégagement de chaleur; l'heptine est alors régénéré.

L'acide iodhydrique concentré, à 150°, donne naissance à des polymères complexes, d'apparence résineuse.

L'acide sulfurique réagit vivement, avec dégagement de chaleur et production d'acide sulfureux, même si l'on maintient la température à 0°; il se produit donc ici une oxydation, en même temps que la majeure partie de l'heptine se trouve être polymérisée et ne passe plus à la distillation qu'après 200°. Il a été impossible d'obtenir ainsi aucun hydrate défini de l'heptine, ce qui montre une fois de plus que ce corps ne possède pas les propriétés des carbures tétratomiques.

Action des oxydants. — L'heptine de la perséite est particulièrement sensible à l'oxydation : l'air l'attaque déjà à froid, et, dans une éprouvette reposant sur la cuve à mercure, il arrive à fixer, dans l'espace de quinze jours, environ 100 fois son volume d'oxygène. La réaction est d'ailleurs fort complexe : on a seulement réussi, en distillant le produit oxydé, à obtenir quelques petits cristaux d'un corps blanc, soluble dans l'eau, fusible à 105°-106°, qui présente la forme de prismes dont l'angle est très voisin de 90°, qui enfin se colore immédiatement en vert au contact des acides énergiques.

Le même produit se forme quand on abandonne l'hep-

tine, avec un peu d'eau, dans un flacon ouvert, à petite ouverture; après quelques jours on voit apparaître sur les parois des aiguilles blanches qui se dissolvent par l'agitation dans l'excès du liquide; l'eau qui est en contact avec le carbure donne les mêmes cristaux quand on l'évapore à une température peu élevée. Il a été impossible de rassembler une quantité suffisante de ce produit pour en faire l'analyse; mais il est certain qu'il résulte d'une oxydation et d'une hydratation simultanées du carbure, car l'eau seule reste sans effet, même à 200°.

C'est à cause de la production de ce corps que l'heptine devient vert bleuâtre toutes les fois qu'on l'agite à l'air en présence d'un acide fort, comme par exemple l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique produit cette même coloration à l'abri de l'air, parce qu'il joue à la fois le rôle d'oxydant et le rôle d'acide, et la facilité avec laquelle il attaque l'heptine peut servir de base à une réaction très sensible de ce carbure.

Si l'on chauffe dans un tube bouché une goutte d'heptine avec une goutte ou deux d'acide sulfurique pur, jusqu'à ce que le mélange devienne brun, puis qu'on ajoute quelques centimètres cubes d'alcool, on voit aussitôt apparaître une coloration verte intense, semblable à celle des solutions de chlorophylle. La coloration disparaît par addition d'alcali.

L'acide nitrique décompose complètement l'heptine et le résinifie; par une ébullition prolongée, il se forme un mélange d'acides, parmi lesquels on a pu caractériser, par l'odeur de leurs éthers, l'acide acétique et l'acide butyrique.

L'acide chromique donne une réaction analogue, sans qu'il ait jamais été possible, dans ces tentatives d'oxydation énergique, d'obtenir aucun composé défini à sept atomes de carbone.

IDENTITÉ DES HEPTINES DÉRIVÉS DE LA PERSÉITE ET DE LA RÉSINE.

La plupart des caractères qui viennent d'être rapportés coïncident avec ceux que les auteurs attribuent à l'heptine des essences de résine; ce dernier produit a donné lieu, ainsi que ses dérivés, à d'importantes recherches de la part de MM. Anderson (1), Renard (2) et Morris (3); ces auteurs ont réussi à déterminer la véritable formule de ce carbure et celle de son oxyhydrate cristallisé, auquel Tichborne avait autrefois attribué la composition inexacte $C^{10}H^{24}O^{4}$.

J'ai pensé qu'il était utile, pour conclure avec certitude à l'identité des deux heptines, de les comparer directement et, grâce au bienveillant concours de M. Renard, que je suis heureux de pouvoir remercier ici, j'ai pu me procurer une soixantaine de litres d'essence de résine, provenant de la maison Durou et Farbos, de Mont-de-Marsan, d'où j'ai extrait, par une série de distillations fractionnées, près de 2^{lit} d'heptine passant entièrement de 103°,5 à 105°,5 sous la pression de 765^{mm}.

J'indiquerai dans le Tableau suivant les principaux caractères du carbure ainsi obtenu, comparativement à ceux de l'heptine dérivé de la perséite :

	Heptine de la perséite.	Heptine de la résine.
Point d'ébullition	103°-105°	103°-105°
Densité à 18°	0,780	0,796
Densité de vapeur	3,45	3,22 (4) (th. 3,32)

(1) *Chem. News*, t. XX, p. 76.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 223; *Comptes rendus*, t. CIV, p. 574.

(3) *Journ. of the chem. Soc.*, t. XLI, p. 174.

(4) Ce nombre a été pris dans le Mémoire de M. Renard (*loc. cit.*).

	Heptine de la perséite.	Heptine de la résine.
Angle des cristaux d'hydrate...	89°30'-90°	89°30'-90°
Point de fusion de l'hydrate....	105°-106°	105°-106°
Acide chlorhydrique et air.....	Col. bleue	Col. bleue
Acide sulfurique et alcool.....	Col. verte	Col. verte
Chlorure mercurique..........	Préc. lent.	Préc. lent.

Si l'on observe en outre que les deux carbures possèdent la même odeur; qu'ils sont également altérables à l'air ou au contact des réactifs oxydants; qu'ils donnent l'un et l'autre un bibromure qui se décompose spontanément en se colorant en vert; qu'ils s'unissent de la même manière aux hydracides en formant un chlorhydrate $C^7H^{13}Cl$ et un iodhydrate instable $C^7H^{13}I$, il nous semble permis d'affirmer que ces deux produits sont bien réellement identiques.

Seules, les densités à l'état liquide diffèrent d'une manière sensible; ce léger écart est dû à la présence, dans chacun de ces carbures, de quelques matières étrangères que la distillation est impuissante à séparer entièrement: l'heptine de la perséite renferme toujours, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, une petite proportion d'heptylène qui tend à diminuer son poids spécifique; quant à l'heptine de la résine, il retient vraisemblablement quelques traces de carbures aromatiques, en particulier de toluène, qui est sensiblement plus dense.

Je dois dire cependant que le chlorhydrate d'heptine, préparé avec le carbure des essences de résine, et rectifié dans le vide pour éliminer le toluène, beaucoup plus volatil, m'a donné par saponification avec la potasse alcoolique un produit dont la densité a été trouvée égale à 0,792, très proche par conséquent de la densité du carbure primitif.

L'oxyhydrate que donnent les deux carbures en s'oxy-

dant au contact de l'air n'est autre que l'heptine glycol $C^7H^{14}O^2$ de Morris, l'ancienne *colophonine* de Tichborne (*Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 278).

Jusqu'à présent il est impossible de donner aucune indication quelque peu précise sur la structure moléculaire de l'heptine; néanmoins, il paraît certain que ce corps n'est pas, comme le supposait Morris, un carbure diéthylénique, un allène substitué $CH^3-CH=C=CH-C^3H^7$; il devrait en effet, s'il possédait cette constitution, fonctionner comme tétravalent, et nous avons vu que, dans la plupart de ses réactions, il est seulement diatomique. On peut dès lors admettre que la molécule de l'heptine renferme un noyau polygonal dont la formation aux dépens de la perséite se conçoit aussi aisément que la transformation des acides sacchariques en dérivés du thiophène ou du furfurane; mais la nature même de cette chaîne fermée nous échappe.

M. Renard a reconnu que, par la pyrogénation, l'heptine donne naissance à une quantité notable de toluène, mais il est possible qu'il se produise là une transposition moléculaire, facile à expliquer thermiquement par la stabilité remarquable des corps aromatiques, et il ne nous semble pas permis de conclure de cette observation que l'heptine est nécessairement un tétrahydrure de toluène.

Les réactions colorées de l'heptine, et notamment la teinte verte qu'il prend lorsqu'on l'oxyde en présence d'un acide fort, rapprochent cette substance de certaines résines naturelles, du gaïac par exemple, et aussi des dérivés du furfurane; mais il a été aussi impossible de transformer l'heptine en corps furfuriques que de le changer nettement en dérivés de la benzine : j'ai essayé de réduire la perséite par l'acide formique concentré, dans l'espoir d'obtenir quelque produit qui se rattache à ceux que MM. Henninger et Fauconnier ont signalés dans l'action de l'acide formique sur l'érythrite et sur la mannite, mais

en vain; le soufre, qui réagit aisément vers 150°, n'a donné enfin aucun dérivé thiophénique.

En résumé, l'heptine peut être, comme l'admet M. Renard, un hydrure de toluène non saturé, ce qui rendrait compte jusqu'à un certain point de ses analogies apparentes avec les terpènes, ou bien un carbure tétraméthylénique substitué, à chaîne fermée et renfermant une lacune. Dans les deux cas, on voit qu'il faut l'envisager comme un hydrure incomplet, ce qui explique la complexité de ses réactions et l'instabilité particulière de sa molécule.

ÉTUDE DE L'IODURE PASSANT A 190°-200°.

L'iodure qui passe à la distillation entre 190° et 200°, sous la pression ordinaire, est, ainsi qu'on l'a déjà dit, impossible à obtenir pur : à chaque rectification, même dans le vide, il subit une décomposition partielle, en dégageant des vapeurs d'iode et d'acide iodhydrique ; ces dernières réagissent à leur tour sur la portion d'iodure qui a résisté à l'action de la chaleur, ou sur l'heptylène qui résulte de son dédoublement, et donnent naissance à une petite quantité d'iodhydrate d'heptine qui se mélange ainsi à l'iodure primitif.

Néanmoins, l'analyse fournit des données assez nettes pour que l'on puisse conclure à l'existence, dans ce produit, d'une proportion notable d'iodure d'heptyle $C^7H^{15}I$; elles montrent surtout, ce qui est un point important dans l'étude de ces dérivés, qu'il s'agit encore dans ce cas d'un composé heptylique, qui n'a pu se produire que par la transformation d'une molécule renfermant déjà sept atomes de carbone.

1° Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I.	Matière	gr 0,563	(1er traitement de la perséite)
	Acide carbonique	0,747	
	Eau	0,340	

II. Matière	$\overset{gr}{0,503}$	(2e traitement de la perséite)
Acide carbonique	0,693	
Eau	0,292	

2° Dosage de l'iode par la chaux.

I. Matière	$\overset{gr}{0,480}$	(1er traitement de la perséite)
Iodure d'argent	0,505	
II. Matière	0,381	(2e traitement de la perséite)
Iodure d'argent	0,397	

On déduit de ces nombres la composition centésimale suivante :

	Trouvé.		Calculé pour	
	1er traitement (1).	2e traitement (2).	$C^7H^{13}I$.	$C^7H^{15}I$.
Carbone	36,19	37,57	37,50	37,17
Hydrogène	6,71	6,45	5,80	6,64
Iode	56,86	56,31	56,70	56,19

On voit que les produits analysés ne correspondent exactement ni à l'iodhydrate d'heptine, ni à l'iodure d'heptyle, mais que cependant, par leur richesse en hydrogène, ils se rapprochent davantage de ce dernier corps. D'ailleurs, le carbure qui résulte de la saponification de cet éther est loin d'être identique à l'heptine : beaucoup plus volatil que lui, il passe dès la première rectification entre 90° et 95°, ce qui indique un état d'hydrogénation plus avancé; sa densité, égale à 0,732, par rapport à l'eau à la température ordinaire, est aussi inférieure à celle de l'heptine; mais il possède la plupart des propriétés chimiques de ce dernier et, vraisemblablement, en renferme une proportion sensible. C'est ainsi qu'il est vivement attaqué par le brome, avec production d'un bromure peu stable qui se résinifie et se colore en vert dès qu'on le chauffe; il donne également la coloration verte de l'heptine avec

(1) Iodure rectifié entre 192° et 196° sous la pression normale.
(2) Iodure rectifié entre 92° et 95° dans le vide.

l'acide sulfurique et l'alcool, enfin précipite lentement le chlorure mercurique.

A l'analyse, ce corps montre une composition intermédiaire entre celles de l'heptine C^7H^{12} et de l'heptylène C^7H^{14}. Dans l'espoir de le purifier, j'en ai mis une partie en contact avec une solution de chlorure mercurique en excès; après trois semaines, pendant lesquelles on avait soin d'agiter fréquemment le mélange, le résidu, distillant entre 91° et 93°, donnait encore, quoique moins vivement, les réactions de l'heptine; on l'a analysé, ainsi que le carbure brut, et l'on est arrivé aux résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I.	Matière.............	0,279 gr	(produit passant à 92°-95°)
	Acide carbonique.....	0,998	
	Eau.................	0,377	
II.	Matière..............	0,354	(produit passant à 91°-93°)
	Acide carbonique....	1,119	
	Eau.................	0,432	

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	C^7H^{12}.	C^7H^{14}.
Carbone........	86,74	86,21	87,50	85,71
Hydrogène......	13,26	13,56	12,50	14,29

Il nous paraît établi, par les chiffres précédents, que ce produit est un mélange d'heptylène et d'heptine, et que, par suite, l'iodure d'où il dérive renferme bien, ainsi qu'on le supposait, un éther heptylique $C^7H^{15}I$.

La difficulté de préparation de ce corps n'a pas permis de poursuivre plus loin son étude; j'ajouterai seulement qu'il a été impossible, par saponification, d'obtenir l'alcool correspondant, à l'aide duquel on aurait peut-être réussi à déterminer la constitution moléculaire de ces corps singuliers.

ACTION DES OXYDANTS SUR LA PERSÉITE.

L'oxydation de la perséite n'a conduit à aucun résultat précis : l'acide chromique et le permanganate de potasse paraissent donner lieu à une destruction totale; l'acide azotique, à chaud, réagit vivement et, si l'attaque est un peu prolongée, donne naissance à une quantité considérable d'acide oxalique; si l'on ménage l'action, il semble se produire un acide particulier dont le sel de calcium, amorphe, gélatineux, insoluble dans l'ammoniaque, se dissout, au contraire, dans l'acide acétique; mais si l'on décompose par un acide fort ce précipité, en vue d'en isoler l'acide, on recueille encore uniquement de l'acide oxalique.

On n'a pas été plus heureux en remplaçant l'acide azotique par le brome, soit seul, soit en dissolution dans les alcalis.

Les liquides résultant de l'attaque de la perséite par l'acide azotique ou le brome donnent, quand on les chauffe avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, un précipité rouge brun, amorphe, d'apparence résineuse, d'où l'on n'a pu extraire aucun produit cristallisé. Cette réaction montre qu'il se forme, par oxydation de la perséite, au moins un corps de fonction aldéhydique ou acétonique.

CONCLUSIONS.

En résumé, la perséite est un composé heptylique qui présente la composition d'une oxyméthylmannite : ce fait résulte de l'analyse de l'acétal dibenzoïque de la perséite, de celle de l'iodure qui se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur la perséite, de la densité de vapeur du carbure qui prend naissance dans la même réaction, enfin de l'identité des deux heptines dérivés de la perséite et des essences de résine.

La formule de la perséite doit donc s'écrire $C^7H^{16}O^7$. Cherchons à établir maintenant sa fonction chimique.

Sans action sur le tartrate cupropotassique et sur la phénylhydrazine, la perséite ne possède aucune fonction aldéhydique ou acétonique, ce qui la distingue immédiatement des glucoses; inaltérable au contact des acides étendus et bouillants, elle ne peut être davantage rapprochée des saccharoses ou, d'une manière plus générale, des sucres condensés dont les polysaccharides nous offrent un si grand nombre d'exemples.

La perséite est, par conséquent, un alcool à fonction simple, ce que ses analogies avec la mannite avaient fait prévoir depuis longtemps déjà. De même que la mannite et tous les corps de la même série, la perséite est capable de former des éthers qui renferment autant de molécules d'acide que l'alcool primitif renferme d'atomes de carbone. La perséite est donc, en dernière analyse, un alcool heptavalent, le premier terme connu des homologues supérieurs à la mannite ordinaire.

Cette seule considération suffit à montrer que la perséite est un corps à chaîne ouverte, appartenant donc à la série grasse; mais nous ne pouvons dire encore si le carbure d'où elle dérive est linéaire ou arborescent; il eût fallu, pour résoudre cette question, déterminer la formule de structure d'un au moins de ses produits de transformation. On a vu précédemment que cette recherche est restée infructueuse.

Le parallélisme complet des propriétés de la mannite et de la perséite est de nature à modifier et à étendre davantage encore les idées régnantes au sujet de la composition des matières sucrées : on a admis d'abord que les sucres renferment tous six ou un multiple de six atomes de carbone, puis Kiliani a fait voir que l'arabinose, considérée pendant longtemps comme isomérique des glucoses, est un dérivé du pentane normal; M. Grimaux, ensuite

Fischer, ont montré que l'aldéhyde glycérique $C^3H^6O^3$ fermente au contact de la levure et possède ainsi l'une des propriétés fondamentales des sucres proprement dits; on connaît, d'autre part, les analogies profondes de l'érythrite et de la mannite ordinaire; voici enfin la perséite qui, avec une formule en C^7, vient grossir encore le nombre de ces homologues si voisins. On peut donc, dans la série grasse, considérer comme sucres, indépendamment des petites différences de détail qui s'observent d'ordinaire entre les termes successifs d'une classification naturelle, tous les alcools polyatomiques répondant à la formule générale $C^nH^{2n+2}O^n$, ainsi que leurs dérivés à fonction d'aldéhyde ou d'acétone.

Cette extension nous paraît au moins aussi légitime que la dénomination d'*acide gras* attribuée à l'acide formique, à l'acide acétique et, en général, à tous les acides de la forme $C^nH^{2n}O^2$.

Remarquons, en terminant, la facilité extrême avec laquelle la perséite se laisse réduire à l'état d'hydrocarbure ou transformer en produits résineux : il y a là un fait, non encore observé avec les autres sucres, qui permet de concevoir chez les végétaux, dont la vie est un processus de réduction incessant, la synthèse des carbures et des principes résineux, si abondants parfois, dont l'origine est restée jusqu'à présent sans explication.

Nous avons déjà vu dans l'inosite un terme de passage de la série grasse à la série aromatique : il devient donc de plus en plus probable que, conformément à l'opinion que professent la plupart des physiologistes, les sucres sont, dans le règne végétal, les matières premières de la synthèse naturelle de tous les autres principes immédiats.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

PAR M. H. LESCOEUR.

DEUXIÈME MÉMOIRE ([1]).

1. L'observation nous a fait reconnaître que les composés d'un même groupe chimique présentent en général des analogies dans la façon dont ils se dissocient sous l'influence de la chaleur.

Il y a donc intérêt pour l'étude à réunir les substances semblables. Nous consacrerons ce Mémoire à la dissociation des hydrates formés par les acides et les bases fixes :

Acide iodique,
» borique,
» arsénique,
» oxalique,
Baryte,
Strontiane.

I.

ACIDE IODIQUE.

2. Millon établit le premier avec certitude l'existence de l'acide iodique monohydraté. Il observa de plus que cet acide, chauffé à 130°, perdait les deux tiers de son eau et se transformait en l'hydrate $IO^5, \frac{1}{3}HO$, lequel demeurait fixe et indécomposable jusqu'à la température de 170°, où il devenait anhydre ([2]). Le même hydrate $IO^5, \frac{1}{3}HO$

([1]) *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*. Premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 378).

([2]) MILLON, *Mémoire sur l'acide iodique libre et combiné* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400; 1843).

s'obtenait en exposant le monohydrate à une température longtemps continuée de 30° à 40° dans une atmosphère sèche.

Kœmmerer, en refroidissant une dissolution d'acide iodique saturée à + 13°, obtint, à — 17°, des tables hexagonales répondant à la formule

$$IO^5.5HO$$ (1).

Il déduisit également, de considérations théoriques, l'existence d'un autre hydrate

$$IO^5.6HO.$$

L'acide iodique donnerait donc en définitive, avec l'eau, les combinaisons suivantes dont l'existence est plus ou moins nettement établie :

$IO^5, \frac{1}{3}HO$ (Millon),
$IO^5. HO$ (Millon),
$IO^5.5HO$ (Kœmmerer),
$IO^5.6HO$ (Kœmmerer).

M. Ditte (2), reprenant les expériences de Millon, a montré que, contrairement à l'opinion de ce chimiste, l'acide iodique monohydraté, exposé à l'action de la chaleur, perdait entièrement son eau, sans présenter de point d'arrêt. Il a de plus fait voir « en opérant d'une façon analogue à celle qu'ont suivie M. Debray, dans l'étude de la dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, et M. Isambert dans celle des chlorures ammoniacaux, que la vapeur d'eau qui s'échappe de l'hydrate IO^5, HO à une certaine température et celle qui s'échappe à la même température d'un mélange de cet hydrate avec l'acide anhydre, dans les proportions nécessaires pour constituer l'hydrate

(1) H. Kœmmerer, *Étude sur les dérivés oxygénés des halogènes* (*Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 400).

(2) A. Ditte, *Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques*. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris; 1870.

$IO^5, \frac{1}{3}HO$, possédaient des tensions identiques, soit environ 285^{mm}, à 85° ».

Cette expérience est à signaler, comme première application de la méthode de M. Debray à la définition des hydrates et comme ébauche du genre d'étude qui fait l'objet du présent travail; mais les conditions auraient sans doute besoin d'en être précisées et discutées. Elle est d'ailleurs isolée et ne prouve pas qu'il ne se produise, dans la déshydratation de la solution d'acide iodique, d'autres composés plus ou moins riches en eau, comme le seraient $IO^5, \frac{1}{4}HO$ ou $IO^5, 5HO$. Elle avait donc besoin d'être complétée.

3. J'ai préparé de l'acide iodique en suivant les prescriptions de Millon. Les cristaux obtenus étaient empâtés dans un liquide sirupeux. On les a chauffés à feu nu, dans une capsule de porcelaine, en agitant continuellement sans atteindre la décomposition. Il s'est dégagé d'épaisses vapeurs blanches.

Le produit obtenu était légèrement jaune, parfaitement sec. Il se volatilisait sans résidu. On a trouvé pour son équivalent (au moyen d'une liqueur alcaline titrée) 166,4 au lieu de 167 qu'exigerait la théorie. C'était donc de l'acide iodique anhydre sensiblement pur.

La couleur jaune du produit n'a point été signalée par les auteurs. Elle appartient à l'acide anhydre. L'acide hydraté, au contraire, est parfaitement blanc. Si l'on déshydrate ce dernier à froid ou à chaud, l'apparition de la coloration jaune pâle indique la déshydratation totale. Inversement le produit jaune extrait de la cloche sèche et exposé à l'air devient immédiatement blanc.

Cette matière a été dissoute dans l'eau distillée et employée aux expériences qui vont suivre. Le dosage de l'eau a été fait :

1° En déterminant la perte à 170°;

2° Par différence au moyen d'un titrage acidimétrique.

4. *Déshydratation de l'acide iodique aqueux.*

1° A la température de + 20° (¹).

Le produit humide a été exposé sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique.

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
$IO^5 + 3,80\,HO$	partiellement liquide..........	11,5
$IO^5 + 1,65\,HO$	sec	11,2
$IO^5 + 0,975\,HO$	» environ...	1,0
$IO^5 + 0,31\,HO$	»	1,0
$IO^5 + 0,11\,HO$	»	1,0

(¹) En réalité, pendant le cours d'une série d'expériences, la température ne demeure pas invariable à 20°, mais oscille souvent de quelques degrés. Les considérations suivantes permettent de réduire tous les résultats à une température unique, de manière à les rendre comparables.

Une observation que l'on fera dans le cours de ce travail, c'est que, entre des limites de température peu étendues, le rapport de la tension de dissociation d'un hydrate à la tension maximum de l'eau est un nombre sensiblement constant.

Ainsi à 19°,1 la tension de dissociation du sulfate de soude cristallisé normal est 13mm,1.

La tension maximum de l'eau est 16mm,45 et le rapport

$$\frac{13.1}{16.45} = 0.7963.$$

Aux environs de 19°,1, ce nombre ne varie pas. En particulier, à 20°, il exprime encore le rapport entre la tension de dissociation x inconnue et la tension maximum de l'eau donnée par les Tables, 17mm,4 :

$$\frac{x}{17.4} = 0.7963,$$

d'où

$$x = 17.4 \times 0.7963 = 13^{mm},9.$$

Par cet artifice, il devient possible, malgré les variations du thermomètre, de figurer, à une température unique, la marche entière de la dissociation d'un hydrate donné, ce qui permet de voir nettement la part qui revient, dans les variations de la tension, au changement de composition dû à la perte d'eau.

Les tensions maxima des solutions salines présentent une relation semblable avec la tension maximum de l'eau pure, ce qui permet d'appliquer le même procédé pour réduire toutes les expériences à une température unique.

2° A la température de 100° dans le vide.

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$IO^5 + 78,4$ HO entièrement liquide, environ...	758
$IO^5 + 30,5$ HO »	671
$IO^5 + 4,07$ HO »	603
Solution saturée partiellement solide..........	550
$IO^5 + 0,92$ HO entièrement solide............	526
$IO^5 + 0,42$ HO »	528
$IO^5 + 0,17$ HO »	526

3. La succession des forces élastiques à 20° et à 100° montre très clairement l'existence définie du monohydrate d'acide iodique. Ce composé est caractérisé par sa tension de dissociation (526^{mm} à 100°, voisine de 1^{mm} à 20°).

On voit, de plus, qu'il se décompose directement en acide iodique anhydre, sans engendrer de composés intermédiaires, résultat conforme aux expériences de M. Ditte. Les composés $IO^5, 5HO$, $IO^5, 6HO$ et analogues, s'ils existent, ne prennent le caractère défini qu'à une température inférieure à + 20°.

Voici les tensions de dissociation observées entre +20° et 100° :

Températures.	Tension en millimètres de mercure.
°	mm
20, environ................	1
40........................	9,0
69........................	114
78,5......................	165
85........................	293 (M. Ditte)
100.......................	526

La tension de dissociation de l'hydrate d'acide iodique est faible à la température ordinaire. Aussi ne s'effleurit-il point.

La tension maximum de la solution saturée est assez élevée (11,5 environ à 20° ou 0,66 par rapport à l'eau).

La substance, quand elle est pure, est peu déliquescente, à moins que l'atmosphère ne soit fort humide.

Observons que beaucoup d'hydrates salins retiennent plus énergiquement *leur eau de cristallisation*, surtout à 100°. L'eau que contient l'acide iodique monohydraté est pourtant ce que l'on est convenu d'appeler *de l'eau de constitution*, et devrait, d'après les idées reçues, se trouver solidement retenue.

M. Berthelot a déjà remarqué (¹) que l'hydratation de l'acide iodique anhydre ne dégage pas plus de chaleur que celle des composés salins.

6. *Cristallisation de l'acide iodique anhydre.* — La tension de dissociation, relativement élevée, que présente l'acide iodique monohydraté, a fait penser qu'en usant de dissolvants avides d'eau, on obtiendrait la cristallisation de l'acide iodique à l'état anhydre. C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'acide sulfurique concentré, saturé à chaud d'acide iodique et chauffé jusqu'à l'ébullition, laisse déposer par refroidissement des cristaux jaune citron. Ceux-ci ont été analysés après exposition sur une brique poreuse.

I. Exposés à 180°, ils deviennent bruns et perdent 7 pour 100 de leur poids.

II. $1^{gr},558$ a donné

Iodate de baryte	2,114
Sulfate de baryte	0,146
Iodure d'argent	0,030

ce qui correspond à la composition suivante :

Acide iodique (IO^5)	1,450	93,06
Acide sulfurique (SO^3,HO)	0,061	3,94
Iode	0,016	1,00
Eau et pertes	0,031	2,00
	1,558	100,00

(¹) Berthelot, *Recherches sur l'acide iodique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 26).

Le produit obtenu est donc bien un mélange d'acide iodique, d'acide sulfurique et d'iode, comme l'a vu M. Ditte; mais l'acide iodique est anhydre. Il n'en peut être autrement, cet acide se déshydratant en totalité longtemps avant la température nécessaire à l'ébullition de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, étendu de moitié de son volume d'eau et saturé d'acide iodique à l'ébullition, donne par refroidissement de petits cristaux opaques en mamelons jaune pâle. C'est encore de l'acide iodique anhydre. On a trouvé pour leur composition :

Acide iodique anhydre (IO^5)	92,5
Acide sulfurique (SO^3, HO)	5,1
Eau et pertes	2,4
	100,0

Enfin, l'acide sulfurique très étendu employé comme dissolvant donne, par refroidissement, des cristaux brillants d'acide iodique monohydraté (A. Ditte).

L'acide azotique donne lieu à des observations semblables.

L'acide monohydraté et l'acide du commerce dissolvent à peine l'acide iodique. On peut néanmoins s'en servir. Pour cela, on en remplit un tube à deux branches, dont l'une contient un excès d'acide iodique solide et est chauffée; l'autre est refroidie. Cette dernière se remplit très lentement de petits cristaux en lames jaunâtres.

I. Ces cristaux ont été exposés pendant douze heures à la température de 170°. Ils sont demeurés brillants et ont perdu seulement 0,8 pour 100 de leur poids.

II. L'acide iodique a été dosé à l'état d'iodate d'argent. 1gr,595 de produit cristallisé a donné 2gr,67 d'iodate d'argent, ce qui correspond à 1,575 d'acide iodique anhydre ou 98,75 pour 100.

III. Enfin, le dosage par une liqueur alcaline aussi

exactement titrée que possible a donné des proportions d'acide iodique anhydre variant, suivant les échantillons, entre 99,8 et 101 pour 100 du poids de la substance employée.

Ce produit est donc bien de l'acide iodique anhydre.

II.

ACIDE BORIQUE.

7. L'acide borique du commerce, l'hydrate cristallisé $BoO^3, 3HO$, renfermant 42,63 pour 100 d'eau, est bien connu. D'autres degrés d'hydratation ont été signalés.

Berzélius (¹) a trouvé, en calcinant avec de l'oxyde de plomb l'acide borique cristallisé, que la perte était de 43,62 pour 100, et que les mêmes cristaux, chauffés bien au-dessous de 100°, perdaient seulement 22,1 pour 100 de leur poids. Il exprime comme il suit la constitution de cet acide : « L'acide cristallisé renferme 43,62 parties d'eau, dont la moitié en eau de cristallisation. »

Schaffgotsch (²) n'a pu vérifier l'opinion de Berzélius. Au bain-marie, l'acide borique perd les $\frac{2}{3}$ de son eau et engendre BoO^3, HO sans hydrate intermédiaire.

Ebelmen et Bouquet (³) obtiendraient le composé $BoO^3, \frac{1}{2}HO$; M. Merz (⁴) $BoO^3, \frac{1}{8}HO$ à des températures supérieures à 100°.

En résumé, les combinaisons suivantes ont été signalées.

(¹) BERZÉLIUS, *Recherches sur la composition et la capacité de saturation de l'acide borique* (*Journal de Schweigger*, t. XXIII, p. 160).

(²) F.-G. SCHAFFGOTSCH, *Sur l'analyse de l'acide borique libre et la volatilité de cet acide* (*Annales de Poggendorff*, t. CVII, p. 43).

(³) EBELMEN et BOUQUET, *Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XVII, p. 63).

(⁴) V. MERZ, *Sur les hydrates d'acide borique et un sulfate d'acide borique* (*Journal de Chimie pratique*, t. XCIX, p. 179).

Acide borique cristallisé ...	$BoO^3, 3HO$,
Hydrate	$BoO^3, \frac{3}{2}HO$ (Berzélius),
Acide borique monohydraté.	BoO^3, HO,
Hydrate	$BoO^3, \frac{3}{4}HO$ (Berzélius),
Hydrate....................	$BoO^3, \frac{1}{2}HO$ (Ebelmen et Bouquet),
Hydrate	$BoO^3, \frac{1}{8}HO$ (Merz).

Mais il règne encore de l'incertitude sur le nombre et sur la composition exacte de ces combinaisons.

Le dosage de l'eau contenue dans l'acide borique offre des difficultés. Il ne peut se faire par simple calcination, comme ont opéré quelques auteurs : en effet, l'acide borique se volatilise en proportion sensible avec la vapeur d'eau. Le monohydrate lui-même n'est point absolument fixe à 100° ; il diminue très lentement de poids.

Le dosage ne peut non plus s'effectuer en présence d'un excès de litharge, comme opérait Berzélius. Dans ces conditions, une partie de l'acide borique se volatilise encore avec la vapeur d'eau. La méthode de Rose donne de meilleurs résultats. Elle consiste à calciner l'acide borique avec un excès de carbonate de soude bien sec.

8. *Déshydratation de l'acide borique hydraté.*

1° A la température de 100°.

La dissolution de l'acide borique, maintenue à 100° dans le vide et concentrée graduellement, donne lieu aux observations suivantes :

Pendant une première période, la tension maximum diminue d'une façon continue, en demeurant toujours très voisine de celle de l'eau pure.

Pendant une deuxième période, la tension demeure fixe à 645^{mm} environ, bien que l'on continue à concentrer la liqueur. Cette période commence approximativement au moment où la dissolution renferme 26 pour 100 de l'hydrate $BoO^3, 3HO$, ce qui correspond à $BoO^3 + 22HO$. Elle se poursuit jusqu'au moment où le système offre la composition $BoO^3, 3HO$. Pendant tout ce temps, à la température de 100°, la tension demeure sensiblement inva-

riable à 645^{mm}. Mais il y a constamment une portion du sel solide. C'est la période de cristallisation.

Pendant une troisième période, le système étant entièrement solide, la tension, qui a brusquement sauté à 60^{mm}, demeure de nouveau invariable, bien que la dessiccation progressive fasse varier la composition du système de $BoO^3, 3HO$ à BoO^3, HO. Cette période correspond donc à la dissociation du composé $BoO^3, 3HO$, dont la tension de dissociation est 60^{mm} environ à 100°.

Au moment où le système prend la composition du monohydrate BoO^3, HO, la tension s'annule brusquement ou, pour être plus exact, prend une valeur trop petite pour être déterminée avec les moyens dont je dispose.

2° A la température de 200°.

La méthode cessant d'être applicable, j'ai cherché à compléter la déshydratation et les mesures qui s'y rapportent en portant le produit à 200° et déterminant par la méthode chimique la vapeur d'eau qu'il exhale. La tentative n'a point abouti.

A 200°, l'hydrate BoO^3, HO fond en un liquide visqueux. Ce liquide possède bien à cette température une tension de dissociation sensible, mais l'émission de la vapeur ne s'effectue qu'avec une lenteur désespérante. On n'atteint pour ainsi dire pas l'état d'équilibre. En se desséchant, le produit passe par l'état vitreux et, même après un temps très long, ne présente que des traces de cristallisation. Toute mesure est impossible dans de telles conditions.

9. *Hydratation de l'acide borique ordinaire.* — L'acide borique cristallisé, privé des deux tiers de son eau par exposition à 100°, reprend à l'air avec rapidité ses deux équivalents d'eau et reconstitue le trihydrate.

Celui-ci placé sous une cloche humide, dans un lieu frais, peut encore fixer de l'eau, *sans que ses cristaux deviennent humides*. En même temps les tensions prennent une valeur nouvelle. On a trouvé à + 5° :

	mm
$BoO^3 + 3{,}00HO$ tension inférieure à.....	1,8
$BoO^3 + 3{,}05HO$ environ................	5,8
$BoO^3 + 3{,}20HO$........................	5,9
$BoO^3 + 3{,}74HO$........................	6,0
$BoO^3 + 3{,}81HO$........................	5,95

L'expérience a été arrêtée, parce que l'absorption était très lente. Il m'a paru néanmoins qu'elle se poursuivait et qu'à la faveur d'une température basse et d'un long espace de temps, l'hydratation pouvait atteindre une limite plus reculée. Un échantillon trouvé à la cave, où il était depuis longtemps dans un flacon mal bouché, a été analysé par moi. Il n'était nullement humide et contenait 51,7 pour 100 d'eau : soit $BoO^3 + 4{,}16HO$.

10. *Hydratation de l'acide borique fondu.* — Pour être complètement privé de son eau, l'acide borique doit être fondu au rouge. Il donne alors une matière vitreuse, qui attire lentement l'humidité de l'air et se délite en augmentant de volume.

J'ai préparé de l'acide borique fondu et je l'ai finement pulvérisé et tamisé. Il a été ensuite placé sous une cloche humide et j'ai suivi, par des pesées successives, les progrès de son hydratation. L'expérience (*a*) a porté sur $23^{gr},05$ d'acide borique fondu. L'hydratation a été faite dans le laboratoire, au soleil, à une température qui a varié de 10° à 20°. L'expérience (*b*) a porté sur $6^{gr},66$ de produit ; l'hydratation s'est faite à la cave, à la lumière diffuse, température 6° à 12°. Les tensions ont été déterminées par la méthode du point de rosée et rapportées à la température uniforme de + 20° au moyen du mode de calcul exposé précédemment.

Voici les principaux résultats :

	(*a*).	(*b*).
	mm	mm
$BoO^3 + 0{,}01HO$......	1,4	»
$BoO^3 + 0{,}3HO$......	2,4	»
$BoO^3 + 0{,}4HO$......	»	3,8

	(*a*).	(*b*).
	mm	mm
$BoO^3 + 0,6\ HO$......	»	4,3
$BoO^3 + 0,65\ HO$......	2,2	»
$BoO^3 + 0,98\ HO$......	3,4	»
$BoO^3 + 1,00\ HO$......	7,1	»
$BoO^3 + 1,20\ HO$......	»	6,9
$BoO^3 + 1,63\ HO$......	7,2	»
$BoO^3 + 2,20\ HO$......	»	8,15
$BoO^3 + 2,50\ HO$......	8,5	»
$BoO^3 + 2,86\ HO$......	»	13,8
$BoO^3 + 2,92\ HO$......	9,6	»
$BoO^3 + 2,96\ HO$......	14,5	»

11. Des expériences qui précèdent nous pouvons conclure avec certitude à l'existence, comme composé défini, de l'hydrate $BoO^3, 3HO$, caractérisé par sa tension de dissociation voisine de 60^{mm} à $100°$.

Un composé plus hydraté $BoO^3, (3 + x) HO$ paraît également exister; mais sa tension de dissociation se confond avec la tension maximum de la solution saturée et ne peut servir à le définir entièrement. Sa formule reste donc indéterminée. Il ne se forme d'ailleurs qu'aux basses températures et doit cesser d'exister vers 15° ou 20°.

Il est moins facile d'interpréter les résultats obtenus avec l'acide borique fondu. Les systèmes qu'on forme par l'hydratation de celui-ci ne sont point identiques aux systèmes correspondants, qui proviennent de la déshydratation de l'acide cristallisé, puisqu'ils présentent des tensions différentes. De plus, les systèmes dérivés de l'acide borique anhydre, n'offrent pas le caractère de la dissociation de composés définis. La constitution de la variété d'hydrate borique ainsi préparée est mise en évidence par les expériences suivantes :

I. Une portion du produit (*b*), après hydratation, est placée sous une cloche desséchée par l'acide sulfurique à la température ordinaire et l'on observe la perte de poids en fonction du temps.

		Pour 100.
Perte de poids pendant le premier jour	.	0,35
» deuxième »	.	0,08
» troisième »	.	0,00
» quatrième »	.	0,00

II. Le produit (*a*), après hydratation, est soumis à la dessiccation; on observe en même temps la succession des tensions.

1° A la température de + 20° :

	mm
BoO^3 + 2,96 HO environ	14,5
BoO^3 + 2,93 HO	2,4
BoO^3 + 2,92 HO	2,0

2° A la température de + 40° :

BoO^3 + 2,96 HO environ	30mm,0
BoO^3 + 2,92 HO	5mm,0

3° A la température de + 100° et dans le vide barométrique :

	mm
BoO^3 + 2,96 HO environ	285,0
BoO^3 + 2,90 HO	6,3
BoO^3 + 2,89 HO	6,3

On voit que l'eau absorbée par l'acide borique fondu s'y trouve à deux états.

La majeure partie, celle qui est plus fortement retenue, se trouve à l'état d'hydrate défini, BoO^3, 3 HO, avec lequel l'identifie sa tension à 20°, 40° et 100°.

Une autre portion se trouve à un état différent, sans doute à l'état d'eau hygroscopique. Sa tension maximum suit des lois différentes de celles de la dissociation. Sa présence suffit à expliquer les différences observées entre l'hydrate BoO^3, 3 HO cristallisé partiellement effleuri et l'acide borique anhydre en voie d'hydratation.

Les tensions de dissociation des hydrates boriques varient à peu près comme il suit avec la température :

	Tension en millimètres de mercure.	
	$BoO^3,3HO$.	$BoO^3,(3+x)HO$.
°	mm	mm
5	»	5,8
10	»	6,8
20	2	12,1
43,5	5	»
66	16	»
79	30	»
100	60	»
128	242	»

III.

ACIDE ARSÉNIQUE.

12. L'acide arsénique, AsO^5, forme avec l'eau plusieurs combinaisons. E. Kopp aurait observé (¹) :

1° L'hydrate, $AsO^5,4HO$, cristallisant au-dessous de 15° en cristaux déliquescents, fusibles au-dessous de 100°, analogues pour la forme au sulfate de soude ;

2° Un hydrate renfermant environ 19 pour 100 d'eau et qui serait $AsO^5,3HO$; dépôt obtenu par l'évaporation à 100° de la solution aqueuse, ayant l'apparence d'une crème épaisse et constituée par une multitude de petites aiguilles ;

3° L'hydrate, AsO^5, 2HO, prismes droits, durs, brillants, qui se produiraient dans l'évaporation de la solution à 140° ou 180° ;

4° L'acide monohydraté, AsO^5,HO, qui se formerait vers 206° dans la solution très concentrée. La transformation de la masse liquide en produit solide aurait lieu d'une manière subite et avec dégagement de chaleur ;

5° Enfin l'acide anhydre dans lequel tous les précédents produits seraient transformés à une température voisine du rouge sombre.

(¹) E. Kopp, *Note sur la préparation et les propriétés de l'acide arsénique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVIII, p. 106).

M. Joly [1] a précisé les conditions de formation de l'hydrate $AsO^5, 4HO$, et obtenu, par l'efflorescence de ce dernier, la combinaison $AsO^5, \frac{3}{2}HO$. Il a observé de plus l'instabilité de ces hydrates amenés à la fusion et leur dédoublement en une solution plus aqueuse et un composé solide moins hydraté.

13. J'ai préparé de l'acide arsénique, successivement par la méthode de Kopp, en oxydant l'acide arsénieux par l'acide nitrique, et par le procédé de M. Joly, en décomposant par l'eau régale l'arséniate d'ammoniaque.

J'ai obtenu dans l'un et dans l'autre cas une dissolution sirupeuse, laissant très lentement déposer à la température ordinaire des cristaux grenus, se transformant plus rapidement à 100° en une crème épaisse, constituée de petits cristaux blancs, déliquescents.

L'analyse a été faite de deux façons :

1° Un creuset de porcelaine, contenant un excès de litharge bien sèche, était d'abord pesé avec son couvercle, puis l'on ajoutait la substance et l'on pesait de nouveau. Le mélange était ensuite remué avec un petit fil de platine et arrosé d'eau de manière à devenir aussi intime que possible. On chauffait alors, doucement d'abord, puis au rouge sombre et l'on pesait après refroidissement. La perte de poids représente l'eau.

2° Un poids connu de la substance était placé dans une nacelle et introduit dans un tube en verre vert disposé horizontalement sur une grille à gaz. Ce tube était traversé par un courant d'air sec et communiquait à la sortie avec un tube en U contenant du chlorure de calcium et préalablement taré. On chauffait ensuite jusqu'au rouge. Toute l'eau mise en liberté était retenue par le tube à chlorure de calcium.

---

[1] A. Joly, *Sur les hydrates de l'acide arsénique* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1262).

L'augmentation de poids de ce dernier, généralement égale à la diminution de poids de la nacelle, représente l'eau.

Les deux méthodes ont donné des résultats concordants.

J'ai aussi dosé l'acide arsénique au moyen d'une liqueur alcaline titrée et obtenu l'eau par différence, comme l'a indiqué M. Joly. Avec l'orange de méthyle comme indicateur, le changement de couleur est difficile à saisir. Avec la phénolphtaléine, le virage est plus net; mais les résultats ne s'accordent pas dans les deux cas. Ainsi, dans une opération, $2^{gr},5$ d'acide arsénique hydraté ont exigé pour le virage :

A l'orange..........................	$15^{cc},5$
A la phénolphtaléine..................	$33^{cc},7$

d'une solution alcaline titrée contenant 45^{gr} de soude par litre (NaO, HO). Le nombre de centimètres cubes devrait être comme 1 est à 2. Il y a, quand on emploie la phénolphtaléine, un excès qui ne s'explique ni par la présence de l'acide carbonique, ni par celle d'un degré incomplet d'oxydation de l'arsenic.

Au sujet du produit qui cristallise à la température ordinaire en mamelons, ou à 100° en petits cristaux crémeux, je n'ai pas vérifié les assertions de Kopp, qui en fait le trihydrate $AsO^5, 3HO$. Cette composition exigerait 19 pour 100 d'eau, au lieu que je n'ai jamais trouvé plus de 15 pour 100, ce qui correspond plutôt au bihydrate $AsO^5, 2HO$.

I. Produit préparé par la méthode de Kopp. Évaporation à 100° :

$0^{gr},564$ ont perdu $0^{gr},070$ ou 12,41 pour 100.

II. Produit préparé par la méthode de Kopp. Évaporation à 100°. Premiers cristaux essuyés entre plusieurs doubles de papier à filtrer :

$0^{gr},766$ ont perdu $0^{gr},117$ ou 15,17 pour 100.

III. Produit préparé par la méthode de M. Joly. Evaporation et dessiccation sur la chaux vive à la température ordinaire :

$1^{gr},490$ ont perdu $0^{gr},200$ ou 13,42 pour 100.

La théorie pour $AsO^5, 2HO$ exigerait 13,54 pour 100.

14. *Déshydratation de la solution d'acide arsénique.* — Les systèmes formés par l'acide arsénique et l'eau présentent la série des tensions suivantes, quand on fait varier la concentration.

1° A la température de 30° :

	Tension en millimètres de mercure	
	observée.	calculée [1].
	mm	mm
Eau pure	31,6	
$AsO^5 + 17,07\,HO$ entièrement liquide.	23,8	23,8
$AsO^5 + 14,9\,HO$	22,7	22,6
$AsO^5 + 12,7\,HO$	20,9	21,0
$AsO^5 + 10,5\,HO$	18,3	18,8
$AsO^5 + 8,20\,HO$	14,7	15,4
$AsO^5 + 6,07\,HO$	9,5	9,6
$AsO^5 + 3,87\,HO$, environ	1,3	

A ce moment, quelques points opaques se montrent dans le liquide sirupeux contre la paroi. Ils augmentent insensiblement en nombre et en volume, de façon à envahir la plus grande partie de la masse *après quelques semaines.*

En même temps les forces élastiques prennent une allure qui m'a fortement étonné. Après être passées par un minimum qui correspond à peu près au moment où commence la cristallisation, elles augmentent à mesure que la proportion du produit solidifié s'accroît et paraissent tendre vers une limite qui serait environ $3^{mm},6$ à 30°. Cette limite paraît indépendante de la proportion d'eau et

---

[1] Le calcul a été fait en supposant que 1^{gr} d'acide arsénique anhydre ajouté à 100^{gr} d'eau produit dans la force élastique maximum une diminution de $0^{mm},104$ à 30°.

représente la tension maximum de la solution saturée formée par l'hydrate qui cristallise.

2° A la température de 100° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$AsO^5 + 7,91\,HO$ entièrement liquide	379,7
$AsO^5 + 6,07\,HO$	271,9
$AsO^5 + 3,69\,HO$	52
$AsO^5 +$ » HO	37
$AsO^5 +$ » HO	25
$AsO^5 + 3,69\,HO$ le produit cristallise lentement	63
$AsO^5 +$ » HO	72
$AsO^5 +$ » HO	86
$AsO^5 +$ » HO	90
$AsO^5 +$ » HO	90
$AsO^5 +$ » HO entièrement solide	27
$AsO^5 + 1,98\,HO$	14 (?)

On rencontre à 100° la même succession de phénomènes qu'à 30°. Pendant une première période, le système se concentre en demeurant liquide. Sa force élastique diminue progressivement. Quand la concentration atteint $AsO^5 + 3,69\,HO$ environ, on peut bien, en pressant les exhaustions, enlever encore de l'eau au système sans qu'il se solidifie positivement. Il devient visqueux, vitreux même, et les tensions se succèdent en diminuant toujours. Mais à un moment donné, il se produit dans la masse un point opaque. C'est un cristal qui s'accroît lentement et finit par envahir la totalité du produit. En même temps, les tensions se relèvent et tendent, que l'on cesse les exhaustions ou qu'on les continue, vers une limite qui est 90^{mm} environ.

Dans la période finale, le système est devenu homogène. Il est solide, mais il émet la vapeur avec difficulté, ce qui met fin à l'expérience.

15. *Déshydratation des hydrates cristallisés d'acide arsénique.* — *a.* Hydrate en cristaux grenus dont j'ai indiqué la préparation et l'analyse.

1° A la température de + 30°.

Le produit dont je viens de donner le singulier mode de production et l'analyse a été, après dessiccation, additionné d'une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre en totalité. La solution ainsi préparée n'est pas visqueuse, ce qui la distingue des systèmes analogues étudiés dans le paragraphe précédent. Les tensions maxima sont également distinctes :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$AsO^5 + 4,06\,HO$ solution saturée, environ........	4,1
$AsO^5 + 3,57\,HO$ »	4,1
$AsO^5 + 1,89\,HO$ solide et sec....................	4,1
$AsO^5 + 1,48\,HO$ » , tension inférieure à.	1,2

2° A la température de 100° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$AsO^5 + 5,6\,HO$ partiellement solide.............	85
$AsO^5 +$ » HO................................	89
$AsO^5 + 2,2\,HO$ entièrement solide...............	87
$AsO^5 +$ » HO................................	85
$AsO^5 +$ » HO................................	85
$AsO^5 +$ » HO................................	82
$AsO^5 +$ » HO................................	80
$AsO^5 + 1,70\,HO$................................	32 (?)

Le niveau baisse avec une extrême lenteur, 13^{mm} en vingt-quatre heures. La méthode cesse d'être applicable.

3° A la température de 157° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$AsO^5 + 1,48\,HO$................................	233
$AsO^5 + 1,38\,HO$................................	250
$AsO^5 + 0,80\,HO$................................	273
$AsO^5 + 0,19\,HO$................................	230
$AsO^5 + 0,04\,HO$................................	20

Les résultats à cette dernière température montrent que la dissociation se poursuit sans interruption jusqu'au corps anhydre et que des hydrates intermédiaires, notamment l'acide monohydraté, ne se forment pas.

b. Hydrate à quatre équivalents d'eau.

J'ai conservé longtemps des solutions convenablement concentrées, exposées aux froids de l'hiver et à toutes les poussières de l'air. Elles n'ont pas cristallisé. Je dois à l'obligeance de M. le professeur Troost un échantillon d'acide quadrihydraté préparé à Paris dans son laboratoire. Au contact de ce sel, mes solutions stériles ont cristallisé rapidement. Elles étaient donc réellement sursaturées par rapport à l'hydrate $AsO^5, 4HO$; mais la cause susceptible de produire la rupture de la sursaturation n'existait pas dans l'atmosphère ambiante.

Une solution faite avec l'hydrate grenu et saturée de façon à renfermer un excès de ce composé se trouve sursaturée vis-à-vis de l'hydrate à 4HO. Un cristal de ce dernier provoque la cristallisation du système et sa prise en masse. Les deux hydrates sont donc distincts. Il existe entre eux le même rapport qu'entre le sulfate de soude à 7HO et le sel normal.

L'hydrate à 4HO a été placé sous une cloche à côté de baryte caustique. Il s'est déshydraté avec lenteur.

On a trouvé à $+30°$:

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée, environ	4,7
Hydrate légèrement effleuri	4,1
Hydrate plus effleuri	4,2

16. En résumé, le produit que j'ai obtenu est certainement celui auquel M. Kopp assigne la composition $AsO^5, 3HO$, et que les auteurs décrivent sous le nom d'*acide arsénique normal* ou *ortho-arsénique*. J'ai acquis

la certitude que cet hydrate n'a point la composition qu'on lui attribue. C'est l'hydrate $AsO^5, \frac{3}{2}HO$.

Ce composé attire avidement l'humidité, en raison de la faible tension maximum de sa solution saturée. C'est ce qui explique pourquoi les analyses donnent toujours un excès d'eau ($\frac{1}{2}$ équivalent dans mes analyses, un et demi dans celles de Kopp.)

Il doit être desséché à 100°, température à laquelle il ne possède qu'une faible tension de dissociation; mais, à partir de 130°, il se dissocie très sensiblement et paraît engendrer directement le corps anhydre.

L'hydrate à 4HO, étudié par M. Joly, a aussi une existence certaine. Il est bien caractérisé par sa forme cristalline et la propriété qu'il possède de faire prendre en masse les solutions saturées de l'hydrate précédent; mais il est mal défini par sa tension de dissociation qui se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

Il cesse d'exister vers 35° et se transforme en un solide qui paraît identique avec le premier hydrate et une solution qui, après refroidissement, reste sursaturée vis-à-vis de $AsO^5, 4HO$.

Les solutions engendrées par ces composés présentent un cas d'isomérie. On peut former avec eux et l'eau distillée trois ordres de systèmes distincts; les uns entièrement liquides, les autres partiellement solidifiés. Ces systèmes présentent des tensions maxima distinctes et, détail à remarquer, c'est la solution entièrement liquide qui présente la tension maximum la plus faible.

Les faits de ce genre ne sont point rares et appartiennent, comme nous le verrons plus tard, aux solutions sursaturées.

IV.

ACIDE OXALIQUE.

17. L'acide oxalique cristallise, comme on sait, avec quatre équivalents d'eau.

L'hydrate $C^4H^2O^8,4HO$ s'effleurit, comme il suit, à la température de 45° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Acide cristallisé $C^4H^2O^8,4HO$	10,6
Même produit effleuri 2,90 HO.......	10,6
» plus effleuri 0,11 HO	10,6

L'acide oxalique cristallisé contient donc toute son eau en un seul bloc. Il se déshydrate en donnant directement l'acide anhydre, sans engendrer d'hydrate intermédiaire.

18. Le produit ainsi effleuri reprend à l'air, avec rapidité, ses quatre équivalents d'eau et reconstitue l'hydrate normal. Celui-ci, placé sous une cloche humide, dans un lieu frais, peut encore fixer de l'eau, *sans devenir humide*. En même temps, les tensions prennent une valeur nouvelle; on a trouvé à + 5° :

	mm
$C^4H^2O^8 + 3,85HO$, tension inférieure à..	1
$C^4H^2O^8 + 4,25HO$, environ............	5,7
$C^4H^2O^8 + 4,60HO$....................	5,5
$C^4H^2O^8 + 4,82HO$....................	5,5

L'expérience a dû être interrompue. Elle avait duré deux mois.

A 100° la déshydratation se complique de la destruction de la molécule même de l'acide oxalique. La tension croît d'une façon continue, et dans une expérience atteignait 980^{mm} au bout de vingt-quatre heures.

19. L'acide oxalique forme donc, outre l'hydrate normal, un autre composé plus hydraté dont la formule reste à déterminer et qui paraît stable aux basses températures.

Les tensions de dissociation sont à peu près les suivantes:

	Tension en millimètres de mercure.	
	$C^4H^2O^8,4HO$.	$C^4H^2O^8,(4+x)HO$.
°	mm	mm
5	»	5,5
10	»	8,6
25	1,9	»
30	2,8	»
35	4,4	»
40	7,1	»
45	10,6	»
67	44,5	»
78,6	84	»

L'hydrate normal, possédant à la température ordinaire une tension de dissociation très petite et toujours inférieure à la force élastique de la vapeur d'eau atmosphérique, n'est point efflorescent dans les conditions habituelles. Mais sa tension de dissociation s'accroît rapidement quand on chauffe, et, à une température qui peut varier avec l'état hygrométrique ambiant, mais qui doit être ordinairement comprise entre 40° et 50°, il commence à s'effleurir à l'air libre.

20. L'existence d'un degré supérieur d'hydratation permet d'expliquer certaines divergences des auteurs, relativement à la composition de l'acide oxalique cristallisé et de fixer les conditions rationnelles de l'emploi de cet acide dans la fabrication des liqueurs titrées. Mohr (¹) a vérifié que l'acide oxalique cristallisé présente une composition invariable et contient d'une manière exacte $C^4H^2O^8,4HO$. Le fait est ordinairement exact, comme ont pu le constater les nombreux chimistes qui ont adopté cette substance comme point de départ de l'alcalimétrie.

D'autre part, j'ai eu entre les mains un acide oxalique

(¹) Fr. Mohr, *Traité d'Analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*, p. 75. Savy; 1875.

recristallisé, préparé avec les précautions indiquées par Mohr, c'est-à-dire étalé au grand air jusqu'à ce qu'il parût entièrement sec. Ce produit, mis dans un flacon sec et bien fermé, étiqueté comme sec et pur, est devenu humide quelque temps après. L'opération avait été faite à Lille, climat très humide, et pendant l'hiver. Sans doute une certaine proportion de l'hydrate supérieur s'était formée. Naturellement les liqueurs titrées fabriquées avec cette substance avaient un titre trop faible.

Ce sont sans doute des faits de ce genre qui ont donné lieu aux critiques de MM. Erdmann, Winkler et Hampe [1], touchant l'emploi de l'acide oxalique cristallisé comme point de départ de l'alcalimétrie, et déterminé ces chimistes à lui substituer l'acide oxalique anhydre. Mais la propriété que possède ce dernier, de fixer avec avidité l'humidité atmosphérique, oblige à des précautions qui enlèvent à la méthode toute valeur pratique. Les conditions locales ou transitoires, de nature à altérer la rigueur de la méthode de Mohr, sont, au contraire, très efficacement combattues en plaçant la provision d'acide oxalique cristallisé sous une cloche contenant de l'acide sulfurique à 53° B. Celui-ci émet assez de vapeur d'eau pour que les cristaux ne s'effleurissent pas, et l'état hygrométrique est suffisamment faible pour que le degré supérieur d'hydratation ne puisse se produire.

21. *Cristallisation de l'acide oxalique anhydre.* — On peut obtenir cristallisé l'acide oxalique anhydre.

L'acide oxalique, déshydraté à l'étuve (99,8 pour 100 de $C^4H^2O^8$), est dissous dans l'acide sulfurique concentré, en chauffant sans atteindre la décomposition. Par refroidissement, il se produit une cristallisation qui surnage l'acide comme une espèce de mousse. Ce produit est recueilli dans un entonnoir sur de l'amiante, égoutté à la trompe,

(1) W. Hampe, *Emploi de l'acide oxalique déshydraté pour préparer les liqueurs titrées* (*Chemiker Zeitung*, t. VIII, p. 73).

et finalement desséché sur une brique poreuse. Ce sont de petits cristaux prismatiques transparents, que le séjour à l'air et le contact de l'eau rend opaques. Chauffés dans un tube, ils se subliment presque sans décomposition.

L'analyse a été faite comme il suit :

Deux liqueurs, l'une de soude caustique, l'autre de caméléon, ont été titrées au moyen du même acide oxalique de façon à se correspondre exactement. On a fait ensuite deux titrages de la substance, le premier au caméléon dont le résultat a été compté en acide oxalique anhydre, et le second par la soude titrée dont l'excès a été compté comme acide sulfurique. On a trouvé ainsi :

Acide oxalique anhydre $C^4H^2O^8$	87,2
Acide sulfurique SO^3HO	7,8
Eau et pertes	5,0
	100,0

Les résultats sont moins satisfaisants si l'on emploie l'acide oxalique ordinaire au lieu d'acide oxalique déshydraté. Le produit cristallisé renferme une proportion variable d'acide oxalique hydraté.

L'acide azotique fumant dissout également l'acide oxalique déshydraté et laisse cristalliser de l'acide anhydre à peu près pur. Au contraire, l'acide du commerce laisse cristalliser l'acide oxalique ordinaire.

V.

BARYTE.

22. L'oxyde de baryum BaO possède une grande affinité pour l'eau. On sait que son hydratation est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur.

Le monohydrate BaO, HO qu'il forme en premier lieu est indécomposable par la chaleur. Les auteurs signalent également le bihydrate BaO, 2HO et admettent que ce com-

posé ne commence à perdre son eau qu'à une température élevée, voisine du rouge sombre.

Le produit cristallisé, qu'on obtient par concentration et refroidissement de la solution aqueuse, renferme un peu plus de la moitié de son poids d'eau (Berzélius) [1], ce qui correspond à un hydrate renfermant au moins neuf équivalents d'eau. M. Beckmann et d'autres chimistes écrivent BaO, 9HO, Rose et Noad BaO, 10HO. Enfin, M. Filhol [2] assigne au même hydrate la formule BaO, 8HO.

Si la cristallisation s'opérait à basse température, il se formerait un hydrate renfermant dix-sept équivalents d'eau [3].

23. La mesure de la tension de la vapeur d'eau émise par la baryte à divers degrés d'hydratation doit avoir pour résultat de préciser nos connaissances sur ce point et de fixer les divers hydrates définis.

1° Voici les tensions observées à + 10° :

		mm
Eau pure		9,2
BaO + 22,72HO	partiellement solide	8,3
BaO + 21,27HO	»	8,3
BaO + 19,03HO	»	8,4
BaO + 17,03HO	entièrement solide	8,4
BaO + 13,5 HO	»	8,3
BaO + 10,10HO	»	8,3
BaO + 9,4 HO	»	8,0
BaO + 8,9 HO	»	2,2
BaO + 7,5 HO	»	2,5
BaO + 5,1 HO	»	2,3
BaO + 2,1 HO	»	2,4
BaO + 2,0 HO	» tension inférieure à	1,5

(1) Berzélius, *Traité de Chimie* (traduction Esslinger). Firmin-Didot, t. II, p. 350; 1830.

(2) Filhol, *Note sur la composition des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. VII).

(3) Bloxam, *Sur les hydrates cristallisés de baryte et de strontiane* (*Chemical Society quarterly Journal*, t. XIII, p. 48; 1861).

2° A la température d'ébullition de l'esprit de bois (72°5 — 77°), la déshydratation de la solution aqueuse de baryte a présenté nettement les cinq périodes suivantes :

1° Une période caractérisée par l'existence d'une dissolution homogène et la production de tensions décroissantes, mais voisines de la tension maximum de l'eau pure.

2° Une période pendant laquelle se produisent des cristaux de plus en plus abondants. Cette période, qui commence très approximativement au moment où le système présente la composition BaO + 39 HO, s'étend jusqu'au moment où il renferme BaO, 9 HO. Elle est caractérisée par une tension unique de 230^{mm} environ pour la température de 72°, 5. C'est la tension maximum de la solution saturée de baryte à cette température.

3° Le produit étant entièrement transformé en une masse solide, et sa composition étant BaO + 9 HO environ, la tension décroît brusquement, et prend, pour la température de 74°, 5, la valeur 218^{mm}, qu'elle conserve jusqu'au moment où, par les progrès de la dessiccation, le système a pris la composition BaO + 2 HO. Cette période correspond à la dissociation de l'hydrate BaO, 9 HO.

4° Une quatrième période est caractérisée par une tension de 14^{mm} environ à 77°. Elle représente la dissociation de l'hydrate BaO, 2 HO.

5° Enfin une dernière période correspondrait à l'hydrate BaO, HO avec une tension très petite.

3° A 100°, voici les tensions observées :

			mm
BaO + 136	HO entièrement liquide, environ	....	747
BaO + 39	HO	»	723
BaO + 16	HO	»	688
BaO + 8,5	HO partiellement solide	....	627
BaO + 5,8	HO	»	578
BaO + 4,33	HO	»	522
BaO + 3,45	HO	»	518
BaO + 3,15	HO	»	529
BaO + 2,72	HO entièrement solide	....	520

BaO +	2,27HO	entièrement solide.................	502^mm
BaO +	2,05HO	»	43
BaO +	1,82HO	»	45
BaO +	1,60HO	»	43
BaO +	1,28HO	»	45
BaO +	1,09HO	»	tension très petite ou nulle.

24. Ces expériences montrent clairement l'existence des hydrates BaO, 2HO et BaO, 9HO, et rendent presque certaine celle d'un degré d'hydratation plus avancé BaO, $(9 + x)$HO. Ce dernier composé cesse d'exister au-dessous de 72°. L'hydrate BaO, 9HO lui-même n'est plus défini à 100°.

Le système BaO + 8,5HO et les autres systèmes partiellement solides, qui représentent la solution saturée, devraient offrir une tension uniforme et non, comme on le voit, des tensions décroissantes. Chose remarquable, la tension 522 est presque instantanément obtenue, puis la colonne de mercure recommence à se déprimer avec lenteur, même à partir de BaO + 4,33HO. Le système conserve 522^mm, ou à peu près, comme tension définitive.

Il y a évidemment là une anomalie.

Le bihydrate BaO, 2HO possède à 100° une tension de 45^mm environ. En fait, à cette température, j'ai pu transformer dans le vide l'hydrate de baryte en monohydrate, expérience qui se trouve en désaccord avec l'opinion des auteurs qui considèrent l'hydrate BaO, 2HO comme parfaitement fixe à 100° et ne perdant son eau qu'au rouge sombre.

Le monohydrate se trouve parfaitement défini par ces expériences; mais on n'a point observé sa tension de dissociation qui doit être nulle à 100°.

Les tensions de dissociation sont les suivantes entre 10° et 100° :

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.		
	$BaO, 2HO$.	$BaO, 9HO$.	$BaO, (9+x)HO$.
o	mm	mm	mm
10	»	2,3	8,3
15	»	3	»
20.............	»	4,2	»
25.............	»	6,5	»
30.............	»	11,5	»
35.............	»	14	»
40.............	»	17	»
58.............	»	84	»
70.............	»	174	»
74,5...........	»	218	»
77.............	14	»	»
100............	45	»	»

VI.

STRONTIANE.

25. Les incertitudes qui existent pour les hydrates de baryte se retrouvent dans l'histoire chimique des hydrates de strontiane.

On connaît un hydrate cristallisé auquel on attribue d'ordinaire la composition ([1])

$$SrO, 9HO,$$

mais non d'une façon générale et incontestée ([2]).

On est à peu près d'accord sur le monohydrate

$$SrO, HO.$$

Quant au bihydrate, il a eu la fortune, rare pour un composé chimique, de voir son existence soumise aux

---

([1]) Filhol, *Note sur la composition des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane* (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 271).

([2]) Maumené, deuxième Mémoire présenté à l'Académie le 21 janvier 1884, *Sur les hydrates de strontiane* (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIV, p. 582).

délibérations des tribunaux. Le brevet de l'ingénieur Scheibler [1] a été, en 1886, l'occasion d'un procès en Allemagne, au cours duquel des expertises contradictoires ont été présentées par MM. Scheibler, Heyer, Finkener, etc. [2], concernant l'existence ou la non-existence du bihydrate de strontiane

$$SrO, 2HO.$$

26. Il n'existe aucune difficulté pour se procurer de la strontiane pure. Par dissolution dans l'eau bouillante et filtration, on l'obtient exempte de carbonates; mais il est difficile de la conserver dans cet état. Elle absorbe, en effet, l'acide carbonique à sec. Je suis pourtant parvenu à la dessécher et à l'effleurir sans qu'elle absorbe plus que des traces de ce gaz. Pour cela, j'opérais la dessiccation sous une cloche renfermant à la fois de la potasse caustique humide et de l'acide sulfurique concentré.

Pour déterminer l'eau, la calcination simple ou avec de l'acide sulfurique n'a point donné de bons résultats. Au contraire, les analyses ont été faciles et les résultats bien concordants, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant et calcinant au rouge.

27. Voici la série des tensions observées.

1° A la température de + 10° :

---

(1) C. Scheibler, Brevet allemand n° 22000; 15 avril 1883.

(2) C. Scheibler, *De l'action de l'acide carbonique sur les terres alcalines et leurs hydrates* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 1973; 1886). — *Sur le dosage de l'eau dans les hydrates de strontiane* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 2865; 1886).

C. Heyer, *Sur le dihydrate de strontiane* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 2684; 1886). — *Sur le dosage de l'eau dans le dihydrate de strontiane* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 3222; 1886).

R. Finkener, *De l'action de l'acide carbonique sur le dihydrate de strontiane* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 2958; 1886).

	Tensions en millimètres de mercure.
	mm
Eau pure, environ	9,2
$SrO + 34,2\,HO$ partiellement solide	8,2
$SrO + 28,15\,HO$ »	8,2
$SrO + 17,85\,HO$ »	8,25
$SrO + 14,3\,HO$ cristaux humides	8,4
$SrO + 10,7\,HO$ entièrement solide	8,0
$SrO + 9,2\,HO$ »	8,3
$SrO + 9,09\,HO$ »	8,4
$SrO + 8,98\,HO$ »	3,2
$SrO + 5,21\,HO$ »	3,3
$SrO + 3,85\,HO$ »	3,3
$SrO + 2,10\,HO$ »	3,3
$SrO + 2,01\,HO$ » tension inférieure à.	1

2° A la température de 100° :

	mm
$SrO + 6,57\,HO$, environ	740
$SrO + 4,30\,HO$	735
$SrO + 3,03\,HO$	733
$SrO + 2,01\,HO$	450
$SrO + 1,87\,HO$	239
$SrO + 1,28\,HO$	232
Strontiane monohydratée inférieure à	35

28. Ces mesures caractérisent plusieurs hydrates définis.

L'hydrate ordinaire se voit très nettement. Sa formule est certainement $SrO, 9HO$.

Un autre composé plus hydraté se trouve également indiqué. Il n'est point absolument défini par sa tension de dissociation, qui, à 10°, se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

L'existence du bihydrate $SrO, 2HO$ n'est pas douteuse. On l'obtient sans difficulté, en faisant effleurir les précédents hydrates sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Sa tension est insensible à 10°; mais à 100° elle est d'environ 339mm. C'est pourquoi la déshydratation à cette température va jusqu'au monohydrate.

L'accroissement de la tension en fonction de la température a lieu à peu près comme il suit :

Températures.	$SrO,(9+x)HO$.	$SrO,9HO$.	$SrO,2HO$.
°	mm	mm	mm
5	5,65	2,15	»
10	8,2	3,3	»
15	»	5,0	»
20	»	7,5	»
30	»	13,1	»
40	»	21,2	»
85	»	»	96
100	»	735	239

---

29. En résumé, les hydrates formés par les acides et par les bases donnent lieu aux observations suivantes :

Les uns possèdent une tension de dissociation voisine de la tension maximum de l'eau. Ils sont, par suite, efflorescents. Ils cessent d'exister lorsque la température s'élève. Ce sont :

L'hydrate borique $BoO^3,(3+x)HO$.
L'hydrate oxalique $C^4H^2O^8,(4+x)HO$,
L'hydrate de baryte $BaO,(9+x)HO$,
L'hydrate de strontiane $SrO,(9+x)HO$.

Les autres ont, à la température ordinaire, des tensions relativement faibles. Ils ne s'effleurissent pas.

Parmi eux, les uns possèdent à 100° des tensions de dissociation plus ou moins fortes, mais sensibles :

L'hydrate oxalique $C^4H^2O^8, 4HO$,
Les hydrates de baryte $BaO, 9HO$ et $BaO, 2HO$,
Les hydrates de strontiane $SrO, 9HO$ et $SrO, 2HO$,
L'acide iodique hydraté IO^5, HO,
L'acide borique ordinaire $BoO^3, 3HO$.

Les autres ne commencent à s'effleurir qu'à des températures supérieures :

L'hydrate de baryte BaO, HO,
L'hydrate de strontiane SrO, HO,
L'acide borique monohydraté BoO^3, HO,
L'hydrate arsénique $AsO^5, \frac{3}{2} HO$.

On peut se demander pourquoi ne figurent pas dans ce Chapitre un certain nombre d'hydrates, les uns liquides, les autres solides, tels que les hydrates d'acide phosphorique, de potasse, de magnésie, etc. Je m'en suis pourtant préoccupé, mais :

1° En ce qui concerne les hydrates liquides, j'ai reconnu que la tension de la vapeur émise par ces composés offre les caractères non de corps définis, mais de dissolutions. C'est ce qu'on voit d'ailleurs très nettement par les recherches de Regnault sur la tension de la vapeur émise par les mélanges d'acide sulfurique et d'eau. Les hydrates cristallisés perdent également, au moment où ils fondent, les caractères de la dissociation régulière. Les hydrates liquides offrent donc une constitution spéciale, entièrement distincte de celle des hydrates solides. C'est ce que la suite de ces recherches montrera encore plus nettement.

2° En ce qui concerne les hydrates solides, j'ai forcément omis dans mon travail certains composés, dont la dissociation est trop faible pour être mesurée avec certitude, dans la partie restreinte de l'échelle des températures accessible à nos recherches. Tels sont les hydrates solides d'acide sulfurique, d'acide phosphorique, de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, etc. Les uns ont des tensions presque insensibles aux basses températures et fondent dès qu'on chauffe; les autres ne commencent à se dissocier qu'à une température élevée.

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION QU'EXERCENT LES MÉTAUX SUR L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. ALFRED DITTE.

---

§ 1. Les phénomènes qui se produisent quand un métal est mis en contact avec de l'acide sulfurique varient avec la température à laquelle on opère, et le degré de concentration de l'acide employé ; cependant, dans tous les cas, deux réactions fondamentales sont seules possibles, l'une qui peut donner de l'acide sulfureux, l'autre de laquelle résulte un dégagement d'hydrogène. Suivant qu'on opère avec de l'acide monohydraté ou avec un liquide très étendu, la formation de l'acide sulfureux peut être exprimée par l'une ou par l'autre des deux formules suivantes :

$$(A)\quad \left\{ \begin{array}{l} 4SO^3HO \text{ liquide} + M \\ \quad = SO^2 \text{ gaz} + SO^3MO \text{ solide} + 2(SO^3, 2HO) \text{ liquide} \\ \qquad + [34,5 + Q + 2(96.5 - 34.5 + 3,14) - 4.96,5] \text{ calories.} \\ 2SO^3HO \text{ dissous} + M \\ \quad = SO^2 \text{ dissous} + SO^3MO \text{ dissous} + 2HO \\ \qquad + (38,4 + Q_1 + 2 \times 34,5 - 2 \times 105) \text{ calories.} \end{array} \right.$$

Nous admettons dans le premier cas, pour fixer les idées, que l'eau formée se combine entièrement à de l'acide monohydraté pour former le second hydrate $SO^3, 2HO$. Q et Q_1 étant les chaleurs de formation à partir des éléments du sulfate solide et du même sel dissous, on voit que les quantités de chaleur mises en jeu sont, tout calcul fait,

$$Q = 83^{Cal},2 \quad \text{et} \quad Q_1 = 92^{Cal},6.$$

Dans les mêmes conditions, la formation de l'hydro-

gène est représentée par l'une des deux expressions :

$$(\mathrm{B})\left\{\begin{array}{l}\mathrm{SO^3HO\ liquide + M}\\ \quad = \mathrm{SO^3MO\ solide + H + (Q - 96{,}5)\ calories,}\\ \mathrm{SO^3HO\ dissous + M}\\ \quad = \mathrm{SO^3MO\ dissous + H + (Q_1 - 105)\ calories.}\end{array}\right.$$

Il est manifeste que, lorsqu'on se servira d'un acide à un degré quelconque de concentration, les variations de chaleur seront comprises entre les nombres limites qui correspondent à l'acide monohydraté et à l'acide très étendu. Ces nombres calculés pour les divers métaux capables de fournir des sulfates de protoxydes permettent de dresser le Tableau ci-dessous [1] :

	A.		B.	
	$Q - 83{,}2$.	$Q_1 - 92{,}6$.	$Q - 96{,}5$.	$Q_1 - 105$.
Potassium	+87,9	+75,4	+74,6	+63,0
Sodium.......	+80,0	+71,9	+66,7	+58,0
Magnésium ...	+67,4	+68,1	+54,1	+55,7
Manganèse....	+40,6	+38,2	+27,3	+25,8
Zinc.........	+31,2	+31,0	+17,9	+18,6
Fer..........	+27,3	+24,9	+14,0	+12,5
Cadmium.....	+27,1	+23,0	+13,8	+10,6
Cobalt........	+25,6	+23,2	+12,3	+10,8
Nickel........	+24,1	+21,7	+10,8	+ 9,3
Plomb........	+23,8	+14,4	+11,5	+ 2,0
Cuivre	+ 7,0	+ 5,7	— 6,3	— 6,7
Argent.......	— 0,3	—11,9	—13,6	—24,3

Il est à remarquer tout d'abord que les nombres contenus dans ces quatre colonnes y varient de la même façon

(1) On a pris pour chaleurs de dissolution des sulfates anhydres de nickel, fer, cobalt, qui n'ont pas été mesurées, le nombre qui représente la chaleur de dissolution du sulfate de manganèse qui leur est très analogue; le mercure, le thallium et l'étain ne figurent pas dans le Tableau, certaines données numériques indispensables au calcul n'ayant pas été déterminées pour ces métaux ; il est aisé cependant d'obtenir des valeurs approximatives de Q au moyen des nombres qui représentent la chaleur dégagée dans l'union d'acide sulfurique étendu avec les oxydes des métaux analogues.

et conduisent à placer, pour les réactions qu'ils représentent, les métaux dans le même ordre ; par suite, quelle que soit celle des réactions que l'on considère, si elle s'accomplit seule, elle sera d'autant plus facile dans des conditions données que le métal mis en expérience occupera un rang plus élevé dans la série.

D'autre part, les réactions qui donnent l'acide sulfureux et l'hydrogène ne sont pas des réactions de même nature ; nous ne pourrons donc rien conclure des nombres qui, sur une même ligne horizontale, se correspondent dans les colonnes 1 et 3, 2 et 4 ; la réaction qui dégage le plus de chaleur ne sera pas nécessairement la plus facile à réaliser; mais, quand elles sont exothermiques l'une et l'autre, elles pourront simultanément se produire et donner lieu à des mélanges variables d'hydrogène et d'acide sulfureux. Il est facile de concevoir, du reste, que la composition de l'acide et la température à laquelle on opère doivent jouer un rôle considérable et venir modifier d'une manière profonde les proportions relatives des gaz dégagés.

Il suffit, en effet, d'examiner les colonnes 1 et 2 pour voir que la formation de l'acide sulfureux est plus exothermique quand elle se produit avec l'acide monohydraté qu'avec de l'acide étendu, que, par suite, tout ce qui tend à affaiblir la concentration de l'acide rendra, toutes choses égales d'ailleurs, plus difficile le dégagement de ce gaz ; la comparaison des colonnes 3 et 4 conduit aux mêmes conclusions en ce qui concerne l'hydrogène. Quant à la température, elle est, on le sait, l'un des facteurs importants des équilibres qui peuvent s'établir entre les corps mis en présence dans des conditions déterminées, et son élévation pourra souvent déterminer une réaction, en fournissant le travail préliminaire nécessaire à son accomplissement.

Il pourra donc se présenter trois cas lorsque, dans des

conditions définies de température, on mettra un métal en contact avec de l'acide sulfurique de concentration déterminée : il se produira de l'hydrogène seul, de l'acide sulfureux pur, ou bien un mélange en proportions variables de ces deux gaz.

§ 2. Mais le phénomène ne présente pas, en général, ce caractère de simplicité; des actions secondaires interviennent, de peu d'intensité quelquefois, mais d'autres fois, au contraire, suffisamment intenses pour modifier profondément les résultats donnés par les réactions primitives : aussi convient-il d'examiner avec soin ce que peuvent être ces actions secondaires.

I. *Insolubilité du sulfate formé.* — Le sulfate métallique auquel la réaction donne naissance est en général peu soluble dans l'acide sulfurique : d'autant moins qu'il sera plus concentré, d'autant plus que la température s'élèvera davantage. Il pourra donc arriver, à un moment déterminé, que le sulfate se déposant recouvre le métal d'une couche insoluble et le protège ainsi mécaniquement contre l'action ultérieure du liquide, ce qui a lieu avec le plomb, ou ralentisse considérablement cette action, ce que l'on observe avec le nickel, par exemple.

II. *Action du métal sur l'acide sulfureux.* — Cette action varie beaucoup selon le métal employé : quelquefois elle est nulle, l'argent, par exemple, n'agit pas sur l'acide sulfureux dans les conditions de nos expériences ; d'autres fois, cet acide et le métal donnent lieu simplement à un dégagement d'hydrogène : c'est le cas du magnésium. Mais souvent l'action est plus complexe : le zinc, par exemple, donnera soit un hydrosulfite, soit des composés se rattachant à la série thionique et que l'acide sulfurique décomposera d'autant mieux que la température sera plus haute; il pourra aussi former un sulfure, et celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique, fournira de l'hydrogène sulfuré que l'on peut trouver par suite au nombre des

produits de la réaction. Suivant que le métal agira d'une façon plus ou moins énergique, le sulfure se produira plus ou moins vite, et la proportion d'hydrogène sulfuré sera plus ou moins grande; mais, si petite qu'on suppose la quantité de sulfure formé, il sera constamment décomposé par l'acide sulfurique et régénéré à mesure par le métal agissant sur l'acide sulfureux; cette petite quantité de sulfure servira d'intermédiaire pour déterminer l'apparition d'une proportion, qui pourra être très notable, d'hydrogène sulfuré, gaz que nous allons retrouver encore comme produit de l'action de l'hydrogène, soit sur l'acide sulfureux, soit sur l'acide sulfurique lui-même.

III. *Action de l'hydrogène sur l'acide sulfureux.* — Elle peut donner lieu à du soufre ou à de l'acide sulfhydrique, de préférence à ce dernier dont la chaleur de formation vient s'ajouter à celle qui se dégage lors de la séparation du soufre, qu'on opère d'ailleurs avec des gaz ou avec des dissolutions. En effet,

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} SO^2 \text{ gaz} + 2H = 2HO + S + (2.34,5 - 34,6) \text{ calories}, \\ SO^2 \text{ diss.} + 2H = 2HO + S + (2.34,5 - 38,4) \text{ calories}; \end{array}\right.$$

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} SO^2 \text{ gaz} + 3H = 2HO + HS \text{ gaz} + (2.34,5 + 2,3 - 34,6) \text{ calories}, \\ SO^2 \text{ diss.} + 3H = 2HO + HS \text{ diss.} + (2.34,5 + 4,6 - 38,4) \text{ calories}. \end{array}\right.$$

La formation de l'acide sulfhydrique par réduction de l'acide sulfureux est facile à observer quand elle a lieu dans des dissolutions étendues; chacun sait que, si, dans un flacon dégageant de l'hydrogène par action de l'acide sulfurique dilué sur du zinc, on introduit quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux, on voit presque immédiatement se produire de l'acide sulfhydrique.

Les choses ne se passeront cependant pas de même si l'on vient à remplacer le zinc par du magnésium. On n'observe rien dans ce cas, si ce n'est la formation de traces à peine sensibles d'hydrogène sulfuré, et pourtant les réactions (1) et (2) n'ont pas cessé d'être possibles;

ici, pour se rendre compte de ce qui se passe, il faut tenir compte de l'action qu'exerce l'acide sulfureux sur le métal. En solutions étendues, par exemple, nous aurons

SO^2 dissous $+ 3H = 2HO +$ HS dissous
$+ (2.34,5 + 4,6 - 38,4)$. $= + 35,2$ calor.

Avec le zinc et le magnésium, en appelant q et q_1 les chaleurs que dégage la formation des sulfites, à partir de l'acide dissous et de la base, on aura

SO^2 dissous $+ HO + Zn = SO^2ZnO + H$
$+ (38,4 + 43,2 + q - 38,4 - 34,5)$.. $= q + 8,7$ calories
SO^2 dissous $+ HO + Mg = SO^2MgO + H$
$+ (38,4 + 72,9 + q_1 - 38,4 - 34,5)$.. $= q_1 + 38,4$ calories

Comme q diffère certainement peu de q_1, on voit que la décomposition de l'acide sulfureux par le magnésium, en donnant de l'hydrogène, sera incomparablement plus facile que par le zinc; elle se produit en même temps que la réduction de l'acide par l'hydrogène, mais rien ne nous dit *a priori* quelle est celle de ces réactions qui l'emporte.

Mais le zinc, qui donne difficilement de l'hydrogène, agit d'une autre manière; il forme de l'acide hydrosulfureux et d'autres produits parmi lesquels une certaine proportion de sulfure; nous avons expliqué plus haut comment le sulfure, attaqué par l'acide sulfurique en présence duquel il se trouve, détermine la formation d'acide sulfhydrique.

En définitive, l'action de l'hydrogène sur l'acide sulfureux et celle que le métal exerce sur cet acide ont lieu simultanément, et l'expérience montre que la formation de l'hydrogène sulfuré est due moins à une réduction de l'acide sulfureux par l'hydrogène qu'à l'attaque du sulfure métallique formé par l'acide sulfurique. Lorsqu'on opère avec de l'acide sulfurique étendu, il est aisé de con-

stater que la réduction de l'acide sulfureux par l'hydrogène *naissant*, comme on disait autrefois, ne se manifeste avec quelque intensité que lorsque le métal, dont l'attaque dégage de l'hydrogène, est susceptible d'agir sur l'acide sulfureux en donnant un sulfure; c'est le cas du zinc, du fer, du cadmium, etc. Quand le métal donne avec l'acide sulfureux de l'hydrogène seul, comme le magnésium, ou n'attaque pas cet acide, ce qui est le cas de l'aluminium, on n'obtient que des traces très faibles d'acide sulfhydrique lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux au mélange d'acide sulfurique et de métal qui dégage de l'hydrogène.

IV. *Action de l'hydrogène sur l'acide sulfurique.* — On sait qu'en présence de corps poreux l'acide sulfurique est réduit par l'hydrogène dès 40°, en donnant de l'acide sulfureux dont la quantité augmente à mesure que la température s'élève; mais cette réaction, facile dans cette circonstance, l'est bien moins quand on fait simplement passer un courant d'hydrogène dans l'acide, plus ou moins chauffé; même aux environs de 200°, et avec de l'acide concentré, on n'obtient que des quantités d'acide sulfureux presque insensibles.

Avec de l'acide étendu, on peut constater la production d'acide sulfhydrique; mais la réaction

$$SO^3 \text{ dissous} + 4H$$
$$= 3HO + HS \text{ dissous} + (3.34,5 + 4,6 - 70,5). \quad = 37,6 \text{ calor.}$$

exothermique, d'ailleurs, ne s'accomplit pas d'elle-même sans l'intervention d'un travail préliminaire; elle ne se réalise pas en faisant passer de l'hydrogène dans de l'acide sulfurique étendu, mais seulement quand on attaque par cet acide certains métaux, le fer, le thallium, etc., qui donnent avec lui de l'hydrogène; le gaz qui se dégage alors est mélangé de petites quantités d'hydrogène sulfuré.

Il semble toutefois que la production de l'acide sulfhydrique soit plus complexe qu'elle ne le paraît tout d'abord;

l'expérience faite avec des métaux tels que le sodium, le magnésium, qui ne donnent pas d'acide sulfureux au contact de l'acide sulfurique et qui même détruisent l'acide sulfureux en dégageant de l'hydrogène, ne donne pas d'acide sulfhydrique dans le gaz qu'ils produisent. Ce composé ne s'observe qu'avec les métaux, tels que le fer, susceptibles de donner, avec l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux; il est donc vraisemblable que, lorsque l'hydrogène naissant paraît réduire l'acide sulfurique, la réaction est en réalité moins simple; que le métal donne d'abord avec lui de l'acide sulfureux, puis que le métal et l'hydrogène agissent ensuite sur cet acide suivant le mécanisme précédemment expliqué.

V. *Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfurique.* — L'hydrogène sulfuré produit par une des causes sus-énoncées se formera au sein d'acide sulfurique plus ou moins concentré qui pourra le décomposer en totalité ou en partie ; la réaction

$$\begin{aligned} &SO^3HO \text{ liquide} + 3HS \text{ gaz} \\ &\quad = 4HO + 4S + (4 \times 34,5 - 96,5 - 3 \times 2,3) \text{ calories} \end{aligned}$$

est exothermique, mais d'autant moins qu'on opère avec de l'acide plus étendu, si bien qu'elle sera d'autant plus difficile qu'on opérera avec de l'acide moins concentré; telle liqueur que n'attaquera pas l'hydrogène sulfuré à froid, pourra du reste le décomposer quand on élèvera la température. L'expérience montre que si, dans de l'acide sulfurique à divers degrés de dilution, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, l'acide concentré le décompose même à zéro ; avec l'acide $SO^3 + 2HO$, la décomposition, peu intense à froid, le devient dès 30°; avec l'acide $SO^3 + 2,5HO$, la réduction ne commence que vers 40°; vers 80°, avec l'acide $SO^3 + 3HO$; vers 95°, avec $SO^3 + 3,25HO$; vers 140°, avec $SO^3 + 4,6HO$; elle est à peine sensible à la température d'ébullition de la liqueur

quand l'expérience est faite avec $SO^3 + 5HO$; il échappera donc à la décomposition une quantité d'hydrogène sulfuré d'autant plus importante que l'on opérera avec un acide plus étendu.

VI. *Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux.* — Ces deux corps mis en présence l'un de l'autre peuvent donner lieu à de l'eau et à du soufre en dégageant une quantité de chaleur notable

$$SO^2 + 2HS = 2HO + 3S + (2.34,5 - 34,6 - 2.2,3) \text{ calories.}$$

On sait, du reste, que la réaction ne commence entre les gaz secs qu'aux environs du rouge sombre, tandis qu'à la température ordinaire elle est immédiate en présence de l'eau ; or l'acide sulfhydrique qui se produira dans nos réactions pourra se trouver en présence d'une certaine quantité d'acide sulfureux dissous dans de l'acide sulfurique plus ou moins concentré, et la décomposition réciproque de ces deux corps se fera en donnant de l'eau et du soufre; cette réaction a d'ailleurs lieu même en présence d'acide sulfurique concentré.

Il résulte de ce qui précède que l'acide sulfhydrique qui se formera pourra être décomposé et par l'acide sulfurique et par l'acide sulfureux ; mais, comme, d'une part, à mesure que l'acide sulfurique est plus étendu, il agit plus difficilement sur l'hydrogène sulfuré, et que, d'autre part, la formation de l'acide sulfureux devenant en même temps moins exothermique, il se produira en quantité moins grande, la stabilité de l'acide sulfhydrique formé ira en augmentant avec la dilution de la liqueur ; on comprend donc : 1° que l'acide sulfhydrique puisse se trouver seul dans le gaz dégagé si l'acide sulfureux est détruit à mesure qu'il se forme, tant par l'hydrogène que par le métal, ou bien si l'acide sulfureux est en quantité assez petite pour rester dissous alors que de l'acide sulfhydrique a pu se dégager ; 2° que les deux gaz puissent se

trouver simultanément mélangés à l'hydrogène; car, si de l'acide sulfhydrique a pu traverser le liquide sans être totalement décomposé, la portion qui a échappé peut alors être mélangée avec l'acide sulfureux qui se dégage en même temps, les deux gaz secs n'ayant pas d'action l'un sur l'autre à la température ordinaire.

VII. *Action du soufre sur l'acide sulfurique.* — La décomposition de l'hydrogène sulfuré, soit par l'acide sulfureux, soit par l'acide sulfurique, donne lieu à un dépôt de soufre qui s'opère au sein de ce dernier liquide; s'il est très étendu, la liqueur demeure faiblement opaline; c'est ce qui se produit, par exemple, quand, dans un appareil à hydrogène en activité, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux; l'acide sulfhydrique formé est partiellement décomposé par l'acide sulfureux restant et donne lieu à la formation de traces de soufre; mais si l'acide est concentré, le dépôt de soufre est bien plus considérable. A température élevée, ce corps agira sur l'acide sulfurique et donnera une certaine quantité d'acide sulfureux qui viendra s'ajouter au même gaz formé d'autre part.

VIII. — Enfin, à mesure que s'effectuera, dans des conditions données, l'action du métal sur l'acide que l'on considère, il se formera le sulfate correspondant, de sorte qu'une certaine quantité d'acide étant saturée, de l'eau sera mise en liberté : elle diminuera d'autant la concentration de l'acide qui reste, de telle sorte que, si l'on veut opérer avec une liqueur de concentration à peu près constante, il faudra prendre un très grand excès d'acide comparativement à la quantité de métal employé ([1]).

§ 3. Ces considérations générales étant exposées, nous devons maintenant examiner comment les différents mé-

---

([1]) Afin d'éviter les complications qui pouvaient provenir de la présence de traces d'acide sulfurique anhydre, je n'ai jamais employé d'acide monohydraté pur, mais seulement des acides renfermant une proportion d'eau plus considérable.

taux se comportent vis-à-vis de l'acide sulfurique, et comment, au point de vue de cette action et des résultats qu'elle fournit, il est possible de les grouper.

I. *Argent*. — L'argent, mis en présence d'acide concentré, ne donne aucune réaction à la température ordinaire, et ce n'est pas bien surprenant, les nombres du Tableau qui correspondent à ce métal étant négatifs. Quand on chauffe, l'attaque se manifeste lentement et donne lieu à de l'acide sulfureux qui se dégage d'une façon très régulière et de plus en plus abondamment à mesure que la température s'élève davantage ; l'action n'a plus lieu quand l'acide est peu concentré, et dans aucun cas on n'observe la production d'hydrogène ; d'autre part, l'argent n'ayant pas d'action sur l'acide sulfureux dans les conditions de l'expérience, aucune réaction secondaire ne se manifeste et le phénomène, se réduisant à un dégagement d'acide sulfureux pur, présente le plus grand degré de simplicité.

Le mercure et le cuivre se comportent comme l'argent ; il en est de même du plomb ; mais avec ce dernier la faible solubilité du sulfate, même dans l'acide concentré et chaud, détermine bientôt le dépôt d'une couche protectrice qui arrête la réaction.

Le bismuth se range dans la même catégorie ; l'acide concentré ne l'attaque qu'à chaud, en donnant de l'acide sulfureux pur ; la réaction est d'autant plus difficile que l'acide est moins concentré, et déjà $SO^3 + 4HO$ n'a plus d'action, même à la température d'ébullition.

II. *Sodium*. — Avec ce métal, c'est la réaction donnant lieu à la formation d'hydrogène qui l'emporte tout d'abord ; à froid, elle se réalise avec un acide de concentration quelconque, et elle est d'autant plus active qu'il est moins étendu ; on n'observe pas, dans ce cas, la formation d'acide sulfureux ni d'hydrogène sulfuré. A chaud et avec une liqueur étendue, on n'obtient encore que de l'hydrogène, mais avec un acide concentré la réaction est tellement

violente que, même dans un courant d'hydrogène, il y a projection de liquide et rupture du vase dans lequel on opère, de sorte qu'il n'a pas été possible de s'assurer s'il se produit ou non de l'acide sulfureux dans ces conditions.

Le *potassium* se conduit de la même manière; son action est plus énergique encore que celle du sodium.

III. *Magnésium*. — Les réactions A et B sont toutes fortement exothermiques avec ce métal; elles pourraient avoir lieu simultanément, mais à froid on n'obtient que de l'hydrogène, comme avec les métaux alcalins. Avec l'acide concentré $SO^3 + \frac{3}{2}HO$, l'attaque, qui commence à la température ordinaire, se ralentit très vite à cause de la formation de sulfate de magnésie peu soluble; mais celui-ci se dissout dès qu'on élève un peu la température, et l'on observe un dégagement d'hydrogène pur; vers 170°, l'acide sulfureux commence à apparaître et la quantité qui s'en forme augmente peu à peu jusqu'à atteindre, vers 250°, $\frac{1}{6}$ du volume du gaz dégagé.

Avec de l'acide moins concentré, les choses se passent de même, à cela près que l'acide sulfureux produit est en quantité moindre, et déjà avec $SO^3 + 2,5\,HO$ on n'obtient plus que de l'hydrogène, quelle que soit la température de l'expérience.

L'attaque du magnésium donne donc surtout de l'hydrogène; l'acide sulfureux ne se forme qu'en petite quantité, avec un acide très concentré et à haute température. Aucune action secondaire ne vient compliquer la réaction; le magnésium, traité à froid ou à chaud par de l'acide sulfureux dissous, le décompose en donnant de l'hydrogène; il ne se forme pas de sulfure métallique, et c'est seulement quand on introduit de l'acide sulfureux dans un flacon renfermant du magnésium et de l'acide sulfurique étendu qu'on peut constater la formation de traces presque insensibles d'hydrogène sulfuré; celles-ci peuvent être attribuées à une réduction de l'acide sulfureux par l'hydro-

gène, et aussi à l'intervention de traces de métaux étrangers que le magnésium renferme toujours.

IV. *Manganèse.* — Ce métal est lentement attaqué, à froid, par l'acide concentré $SO^3 + \frac{3}{2} HO$, à cause de la faible solubilité du sulfate de manganèse dans l'acide sulfurique, et la réaction est encore peu accentuée aux environs de 80°; mais, à une température plus haute, de l'hydrogène se dégage en quantité appréciable et ce gaz ne tarde pas à être mélangé d'acide sulfureux, dont la proportion augmente beaucoup à mesure que l'on chauffe davantage.

La réaction se fait mieux avec un acide moins concentré; mais la proportion d'acide sulfureux formé diminue en même temps que la concentration de l'acide et, finalement, l'on n'obtient plus que de l'hydrogène; à l'intensité près, ces résultats sont analogues à ceux que fournit le magnésium.

V. *Nickel.* — Il n'est pas dissous à froid par l'acide $SO^3 + \frac{3}{2} HO$; l'attaque ne commence que vers 105° et c'est la formation de l'acide sulfureux qui prédomine. Ce gaz se produit presque seul avec des traces d'hydrogène, et le dégagement se fait d'autant mieux que la température est plus élevée; mais le sulfate qui se forme est peu soluble et, recouvrant le métal d'une pellicule protectrice, il entrave le contact avec le liquide. De temps à autre, la couche de sulfate se détache d'elle-même et la réaction recommence, le métal se trouvant mis à nu.

Avec $SO^3 + 2,5 HO$, l'action est presque nulle jusque vers 95°; en chauffant davantage, elle devient manifeste, mais fort peu intense. A 190°, il se dégage de l'acide sulfureux avec traces d'hydrogène; puis, à mesure que la température s'élève, ce dernier gaz augmente pendant que le premier diminue, si bien que, vers 220°, il se dégage de l'hydrogène ne renfermant que $\frac{1}{5}$ environ de son volume d'acide sulureux.

Avec $SO^3 + 3HO$, l'action est encore très lente à 165°; elle donne un mélange d'acide sulfureux avec beaucoup d'hydrogène. A 190°, l'acide sulfureux ne figure plus que pour $\frac{1}{10}$ du volume total. Si l'acide sulfurique est plus étendu [$SO^3 + 3,3HO$], l'attaque devient plus difficile, elle ne commence que vers 130°, en donnant de l'hydrogène avec un peu d'acide sulfureux, et l'on voit apparaître de faibles traces d'hydrogène sulfuré.

D'autre part, le nickel attaque lentement une solution d'acide sulfureux et noircit à la surface, par suite de la formation d'une mince couche de sulfure de nickel; celui-ci, attaqué par l'acide sulfurique, donne quelques traces d'acide sulfhydrique, dont une partie au moins se dégage quand on opère avec un acide relativement étendu. Mais, l'action du nickel sur l'acide sulfureux est très lente, ce qui explique comment la quantité d'hydrogène sulfuré produit est fort petite. Il est à noter que, d'une manière générale, l'action d'un métal sur l'acide sulfureux dissous dans l'acide sulfurique se fera d'autant mieux que cet acide sera moins concentré, la solubilité de l'acide sulfureux diminuant à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente.

Le *cobalt* se conduit très sensiblement comme le nickel.

VI. *Fer*. — En passant du nickel au fer, les phénomènes se compliquent; nous n'observerons plus la formation d'acide sulfureux pur. L'hydrogène sulfuré augmente beaucoup et nous voyons le soufre apparaître.

L'attaque du fer est faible et lente, à froid, par l'acide $SO^3 + \frac{3}{2}HO$, mais elle augmente avec la température; le dégagement de gaz, encore très lent à 130°, commence à devenir actif vers 150°, et l'on a alors de l'hydrogène mêlé de traces d'acide sulfureux. Mais, en continuant à chauffer, le premier de ces gaz diminue peu à peu à mesure que le second augmente, et, vers 250°, le mélange renferme parties sensiblement égales des deux gaz. On ne

constate pas la présence de l'hydrogène sulfuré, et cependant il s'en est formé des traces qui ont été immédiatement décomposées par les acides sulfureux et sulfurique; car, dès 210° apparaît un peu de soufre dont la vapeur, entraînée par les gaz qui se dégagent, vient se déposer en gouttelettes sur les parois du ballon, au-dessus du niveau du liquide.

L'acide sulfureux n'existe en quantité notable dans le gaz dégagé que si l'acide sulfurique est très concentré; avec $SO^3 + 1,9HO$, on a d'abord de l'hydrogène pur, puis l'acide sulfureux apparaît vers 135°; il augmente très lentement et, à 250°, ne représente que $\frac{1}{6}$ environ du volume total.

Avec $SO^3 + 2,5HO$, on a d'abord de l'hydrogène, puis vers 150° apparaît un peu d'acide sulfureux; il augmente graduellement avec la température, mais à 205° il ne constitue que $\frac{1}{6}$ environ du volume de gaz dégagé. Dès 180°, la liqueur est devenue jaunâtre à la suite d'un dépôt de soufre, et l'on trouve des traces d'hydrogène sulfuré dans le produit gazeux recueilli vers 200°.

$SO^3 + 2,8HO$ donne d'abord un dégagement lent d'hydrogène; vers 130° se montrent de petites quantités d'hydrogène sulfuré dont la proportion augmente jusque vers 170°, tout en restant très faible, et à cette température l'acide sulfureux apparaît; on n'avait pas constaté sa présence jusque-là malgré la formation de l'hydrogène sulfuré qui en dérive, à cause de la solubilité très différente de ces deux gaz; l'acide sulfureux qui n'a pas été réduit par l'hydrogène ou par le fer est resté en dissolution et il a décomposé une partie de l'hydrogène sulfuré en séparant du soufre. De 180° au point d'ébullition du liquide, l'hydrogène qui se dégage contient à la fois de petites quantités d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique, dont la somme n'atteint pas $\frac{1}{100}$ du volume du mélange, et où l'acide sulfhydrique est en plus grande quantité.

Jusque vers 150°, l'acide $SO^3 + 3,3HO$ ne donne que de l'hydrogène, puis l'hydrogène sulfuré apparaît et sa proportion augmente jusqu'au point d'ébullition du liquide; l'acide sulfureux, dont la solubilité croît avec la dilution de l'acide ne se forme, comme l'acide sulfhydrique qu'en quantité fort petite : aussi ne paraît-il pas dans le gaz que l'on recueille.

Si l'acide renferme plus de $4,5HO$, il ne donne que de l'hydrogène, quelle que soit la température de la liqueur. Avec un acide très étendu et froid, on voit se former une faible proportion d'acide sulfhydrique.

La présence de ce gaz et, par suite, celle du soufre sont en relation avec l'action que le fer exerce sur une dissolution d'acide sulfureux. A froid, il se recouvre d'un enduit noir de sulfure; à chaud, l'acide sulfureux lui-même décompose ce sulfure à mesure qu'il se forme, en donnant de l'hydrogène sulfuré, et celui-ci est détruit plus ou moins complètement par l'acide sulfurique et même par l'acide sulfureux à mesure qu'il se produit; à 100° le fer est noir et l'agitation en détache des parcelles noires solubles à froid dans les acides étendus, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Nous avons déjà dit que ce gaz prend naissance quand, à un mélange de fer et d'acide étendu dégageant de l'hydrogène, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux dissous.

VII. *Zinc.* — Nous sommes ici en présence d'un métal dont l'action sur l'acide sulfureux est énergique même à froid, en donnant de l'acide hydrosulfureux sur lequel l'acide sulfurique réagira; à chaud, le zinc donne rapidement lieu à la formation d'un précipité blanc qui renferme du sulfure de zinc, et qui, lavé et traité par un acide étendu, s'y dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique. On peut donc s'attendre à voir les réactions secondaires qui se rattachent à l'action du zinc sur l'acide sulfureux prendre une importance considérable.

Quel que soit le degré de concentration de l'acide sulfurique, il ne donne que de l'hydrogène en agissant sur le zinc, et le dégagement de ce gaz est d'autant plus lent que l'acide est plus concentré; le sulfate qui se produit est en effet très peu soluble dans ces conditions et il ne tarde pas à recouvrir le métal d'une couche protectrice qui gêne considérablement son contact avec le liquide; toutefois, comme cette couche n'est pas adhérente, l'action continue quoique avec lenteur; le sulfate se dépose en cristaux microscopiques et forme peu à peu une bouillie épaisse qui recouvre tout le métal. Agitée dans la liqueur, cette matière la rend complètement trouble et blanche; elle y reste longtemps en suspension, et au premier abord on pourrait la prendre pour un dépôt laiteux de soufre; mais elle se dissout entièrement quand on ajoute une certaine quantité d'eau. Le zinc ne donne donc à froid ni acide sulfureux ni acide sulfhydrique et, quand on observe des traces de ce dernier, c'est que l'acide sulfurique employé renfermait accidentellement une petite quantité d'acide sulfureux. Il n'en est plus de même quand on opère à température plus élevée.

Avec l'acide $SO^3 + \frac{3}{2}HO$ le dégagement gazeux est excessivement lent à froid, et jusqu'à 140° environ on n'obtient que de fines bulles d'hydrogène; mais l'attaque devient bientôt plus énergique et en même temps, dès 175°, de l'acide sulfureux apparaît, constituant $\frac{1}{20}$ environ du volume de l'hydrogène; il s'en produit de plus en plus à mesure que la température s'élève; puis dès 180° la liqueur commence à jaunir à cause de la formation du soufre; cette coloration augmente avec la proportion d'acide sulfureux, et vers 200° le soufre commence à se rassembler en grumeaux à la surface, en même temps que l'on recueille des volumes sensiblement égaux des deux gaz. La réaction s'accentue à mesure que l'on chauffe davantage; le soufre séparé augmente, des cristaux de sulfate de zinc

se déposent et concourent à troubler le liquide; à 240° l'hydrogène a totalement disparu et l'on recueille de l'acide sulfureux pur; vers 250° le soufre s'est rassemblé à la surface et, la solubilité du sulfate augmentant plus vite que sa formation, il s'est dissous de telle sorte que la liqueur est redevenue limpide, mais elle se remplit de cristaux par refroidissement. A aucun moment de l'opération, on ne trouve d'hydrogène sulfuré dans le gaz qui se dégage; il a été entièrement détruit à mesure qu'il s'est formé, tant par l'acide sulfureux que par l'acide sulfurique concentré porté à une température élevée.

L'acide un peu plus étendu ($SO^3 + 1,9\,HO$) donne lieu à des phénomènes très analogues. Le dégagement gazeux est très lent jusque vers 150°; à 180° le liquide commence à jaunir, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène mêlé d'un peu d'acide sulfureux et de traces d'hydrogène sulfuré. A 200° le dégagement est rapide, le gaz contient environ $\frac{1}{4}$ de son volume d'acide sulfureux, et la liqueur est toute jaune, grâce au soufre qu'elle contient; puis l'acide sulfureux augmente à mesure que la température s'élève, et à 250° la réaction est violente et ne donne plus que de l'acide sulfureux pur; la liqueur est alors troublée par des cristaux de sulfate auxquels adhère un peu de soufre qui se maintient ainsi en suspension, tandis que la majeure partie de ce corps flotte à la surface du liquide, mêlée aux impuretés que le zinc renfermait.

Avec $SO^3 + 2,5\,HO$ la réaction toujours lente à froid commence à devenir active vers 120° et donne de l'hydrogène avec traces d'acide sulfureux. Vers 150° l'hydrogène sulfuré apparaît, et augmente peu à peu jusque vers 175°; l'hydrogène en renferme alors 4 à 5 centièmes avec des traces d'acide sulfureux, et la liqueur contient du soufre; à 200° l'hydrogène renferme environ $\frac{1}{10}$ d'un mélange d'acides sulfureux et sulfhydrique dans lequel le dernier domine; à 215° la liqueur, qui commence à distiller, est en-

core troublée par des paillettes de sulfate de zinc et du soufre qui y adhère, mais la majeure partie de celui-ci est réunie à la surface; quant au gaz, il ne renferme que des traces d'hydrogène sulfuré ayant échappé à la décomposition.

L'attaque se fait mieux avec $SO^3 + 3HO$; déjà à 110° le dégagement est rapide, il est formé d'hydrogène pur; à 150° il en est encore de même, et la liqueur reste transparente; vers 160° apparaissent de faibles traces d'acide sulfhydrique dont la valeur, à 180°, devient environ $\frac{1}{10}$ du volume du gaz dégagé. A aucun moment on n'y trouve d'acide sulfureux, car celui-ci se produit en plus faible proportion que dans les réactions précédentes, et la faible portion, s'il y en a, qui échappe à la réduction reste dissoute dans la liqueur.

Avec $SO^3 + 4HO$ et des dissolutions acides plus étendues on n'obtient que de l'hydrogène sans acide sulfureux ni hydrogène sulfuré, quelle que soit la température de l'expérience.

VIII. *Cadmium.* — Le cadmium diffère du zinc en ce que son sulfure, peu soluble à froid dans les acides étendus, résistera mieux que ceux des métaux précédents à l'action de l'acide sulfurique; légèrement chauffé avec une dissolution d'acide sulfureux, ce métal donne facilement un précipité jaune de sulfure.

L'acide $SO^3 + \frac{3}{2}HO$ donne lieu à froid à une action très lente, bientôt arrêtée par la formation d'un dépôt de sulfate qui protège le métal; à 100° il se dégage de l'hydrogène pur et vers 190° la production de ce gaz est rapide; à cette température l'acide sulfureux commence à paraître, il augmente très vite et représente, à 240°, les $\frac{3}{4}$ du volume total, mais en même temps la liqueur s'est troublée et colorée; elle renferme à la fois du soufre et du sulfure de cadmium. Vers 260°, il ne se dégage plus que des traces d'hydrogène, pas d'acide sulfhydrique, et la liqueur con-

tient un dépôt pulvérulent de sulfure de cadmium difficilement attaquable, même à chaud, par l'acide sulfurique concentré, à cause de l'insolubilité du sulfate de cadmium dans cet acide.

Avec $SO^3 + 1,9\,HO$ les choses se passent d'une manière semblable; il se dégage d'abord de l'hydrogène, puis des traces d'acide sulfureux apparaissent au voisinage de 140°; vers 200° la liqueur devient jaune, et à 225° l'acide sulfureux constitue à peu près la moitié du gaz formé; en même temps le soufre fondu se rassemble à la surface du liquide ou adhère aux parois du ballon; à 240° il se dégage de l'acide sulfureux sensiblement pur; d'ailleurs, à aucun moment, le gaz dégagé ne renferme trace d'acide sulfhydrique.

L'attaque du métal, qui est presque nulle à froid, est encore très lente à 130°, quand on opère avec $SO^3 + 2,5\,HO$; il se dégage de l'hydrogène avec de faibles quantités d'acides sulfureux et sulfhydrique et la liqueur renferme déjà un précipité jaune qui la rend trouble. A 170° le dégagement gazeux devient rapide, il consiste en hydrogène avec $\frac{1}{10}$ d'acide sulfhydrique et des traces d'acide sulfureux. La liqueur se remplit d'un précipité grenu jaune de sulfure qui devient très abondant à 195°, et en même temps le gaz se dégage beaucoup moins vite, parce que l'acide sulfureux se transforme presque totalement en acide sulfhydrique ou en sulfure de cadmium; mais vers 200° l'attaque de ce sulfure par l'acide sulfurique devient active, le précipité blanchit en se changeant en sulfate, l'hydrogène sulfuré qui se produit en même temps est détruit à mesure par l'acide sulfurique et par l'acide sulfureux, qui occupe alors les $\frac{3}{4}$ du volume des gaz dégagés; enfin vers 210° l'action se ralentit beaucoup, le cadmium étant recouvert d'une couche de sulfate peu soluble. Quant au soufre, il est réuni à la surface du liquide, ou s'est volatilisé en partie pour aller se condenser sur la surface du ballon.

Vers 110°, $SO^3 + 3\,HO$ donne lieu à la formation d'un

mélange d'hydrogène avec un peu d'acide sulfureux, dont la proportion augmente à mesure qu'on chauffe plus fort; à 150° la liqueur est jaune et trouble, le dégagement gazeux est devenu plus rapide, mais le gaz ne renferme plus d'acide sulfureux; celui-ci a été réduit et décomposé en donnant de l'hydrogène sulfuré en quantité notable, car la proportion de ce corps qui échappe aux acides sulfureux et sulfhydrique occupe $\frac{1}{5}$ environ du volume de l'hydrogène.

$SO^3 + 3,3\,HO$ se comporte à peu près de même; à 100° il ne se dégage que de l'hydrogène; vers 130° des traces d'acide sulfhydrique apparaissent et augmentent lentement; vers 150° la liqueur devient trouble et jaune, l'hydrogène sulfuré qui se dégage alors occupe sensiblement $\frac{1}{10}$ du volume de l'hydrogène, et cette proportion peut doubler quand la température arrive au voisinage du point d'ébullition du liquide.

$SO^3 + 4\,HO$ ne dégage d'abord que de l'hydrogène; des traces d'acide sulfhydrique apparaissent vers 140°, elles augmentent, tout en restant très faibles, jusqu'à ce qu'on arrive à la température d'ébullition du liquide; on observe encore quelques traces de ce gaz avec $SO^3 + 5,5\,HO$, mais un acide plus étendu ne produit que de l'hydrogène.

IX. *Aluminium.* — L'acide sulfurique concentré l'attaque à peine à 50° et, même à 120°, l'on n'obtient qu'un faible dégagement d'hydrogène. Vers 160° apparaissent des traces d'acide sulfureux; la réaction devient très vive à 175°, la liqueur se trouble et du soufre vient nager à la surface; le gaz, qui ne renferme pas d'hydrogène sulfuré, contient alors $\frac{1}{10}$ environ d'acide sulfureux; puis le métal se couvre d'un enduit peu soluble qui ralentit d'abord l'attaque, mais celle-ci redevient rapide vers 250° en donnant un mélange à parties égales d'hydrogène et d'acide sulfureux; à 265° cet acide s'échappe sensiblement pur, le soufre est alors rassemblé partie à la surface du liquide, et partie sur les parois du ballon, où est venue se condenser

sa vapeur entraînée par le dégagement des autres substances gazeuses.

Avec $SO^3 + 2,5HO$ la réaction, lente à froid, ne devient rapide qu'à 90° et elle donne de l'hydrogène pur; mais vers 120° apparaissent des traces d'acide sulfureux et sulfhydrique; à 150° la liqueur est laiteuse et jaunâtre; à 190° le dégagement gazeux est rapide, toujours constitué par de l'hydrogène, avec de faibles quantités d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré, et le liquide est complètement trouble; jusqu'à 230° il en est de même, l'hydrogène représente toujours plus des $\frac{9}{10}$ du volume total et le soufre finit par se rassembler à la surface du liquide.

Avec $SO^3 + 3,3HO$ la réaction est plus ou moins vive suivant la température à laquelle elle a lieu; à 140° elle devient violente, mais elle ne donne lieu qu'à l'hydrogène, et il en est de même avec les liqueurs plus étendues.

X. *Étain.* — L'acide sulfurique $SO^3 + \frac{3}{2}HO$ n'exerce à la température ordinaire qu'une action très faible sur ce métal; mais dès 80° il se dégage de l'hydrogène et bientôt l'acide sulfureux apparaît; déjà à 130° il constitue le tiers environ du volume recueilli, et à 170° la réaction, qui est très vive, donne un mélange à volumes sensiblement égaux des deux gaz, en même temps que des paillettes de sulfate de protoxyde d'étain nagent dans le liquide.

Avec l'acide $SO^3 + 2,5HO$ les choses se passent d'une manière analogue; mais, en outre, il se dégage, en même temps que l'acide sulfureux, des traces d'hydrogène sulfuré, et la liqueur devient légèrement opaline; la quantité d'acide sulfureux formé augmente encore avec la température. Avec $SO^3 + 3,5HO$ et avec les dissolutions plus étendues, on n'obtient que de l'hydrogène.

L'étain est d'ailleurs capable de réduire l'acide sulfureux; chauffé avec une dissolution, même étendue, de cet acide, il la rend laiteuse et se recouvre d'un dépôt brun foncé de protosulfure d'étain qui dégage de l'hydrogène sulfuré,

quand on le traite à chaud par de l'acide sulfurique étendu.

XI. *Thallium.* — Ce métal est attaqué énergiquement à froid par l'acide sulfurique concentré ($SO^3 + \frac{3}{2} HO$), en dégageant de l'hydrogène mêlé à de faibles traces d'acide sulfhydrique, et en même temps la liqueur devient trouble grâce à la formation d'un dépôt de soufre. L'acide sulfureux, qui a précédé la formation de l'hydrogène, a été totalement réduit, et en effet, même dans une solution étendue et froide de cet acide, le thallium se recouvre en quelques instants d'un enduit noir de sulfure très facilement dissous par les acides étendus en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

A chaud la réaction devient très vive et l'acide sulfureux ne tarde pas à paraître ; à 80° il occupe déjà $\frac{1}{5}$ du volume de l'hydrogène, qui renferme encore des traces d'acide sulfhydrique ; à 150° celui-ci a disparu et le gaz dégagé renferme $\frac{1}{3}$ d'acide sulfureux ; à 175° il en contient plus des $\frac{2}{3}$ de son volume.

Les choses se passent de la même façon avec un acide moins concentré, à cela près que la formation de l'acide sulfureux devient de moins en moins facile ; à froid $SO^3 + 4HO$ donne encore des traces d'hydrogène sulfuré, et à chaud de petites quantités d'acide sulfureux avec production de soufre. Une liqueur plus étendue ne dégage que de l'hydrogène.

§ 4. En résumé, les métaux attaquables par l'acide sulfurique peuvent se ranger en deux groupes :

Le premier comprend ceux que l'acide n'attaque que lorsqu'il est concentré et chaud ; la réaction, très régulière, ne donne que de l'acide sulfureux et elle n'est compliquée d'aucune action secondaire ; à cette catégorie appartiennent l'argent, le mercure, le cuivre, le plomb, le bismuth.

Dans le second groupe viennent se placer des corps plus aisément attaquables et sur lesquels l'acide sulfurique à tous les degrés de concentration agit avec plus ou moins d'énergie. Le produit le plus constant de la réaction est

l'hydrogène; à froid il ne manque jamais, à chaud il disparaît rarement et, quand on opère à température peu élevée, il se produit toujours seul, quelle que soit la concentration de l'acide employé. Quant à l'acide sulfureux, il ne se forme que dans un acide concentré et chaud; la température à laquelle il apparaît varie avec le métal que l'on considère, et, d'une façon générale, on peut dire que sa quantité augmente à mesure que la température s'élève davantage; la proportion d'hydrogène qui lui est mélangée varie en sens inverse : à haute température elle peut quelquefois devenir nulle et l'on obtient alors de l'acide sulfureux pur. Quand la concentration de l'acide sulfurique décroît, la réaction qui donne de l'acide sulfureux devenant, comme on l'a vu, de moins en moins exothermique, cet acide se forme plus difficilement et en quantité moindre; jamais alors on ne l'obtient exempt d'hydrogène, même à température élevée et, quand la dilution de l'acide sulfurique dépasse une certaine valeur, l'acide sulfureux disparaît. Entre des limites de température et de concentration variables d'un métal à l'autre, l'acide sulfurique agissant sur ces corps donnera donc des mélanges d'acide sulfureux et d'hydrogène, et l'on pourrait obtenir ces deux gaz en proportions déterminées, à la condition de choisir convenablement la température de l'expérience et le degré de concentration de l'acide sulfurique employé.

C'est ainsi que les choses se passent avec les métaux qui, comme le magnésium, ne donnent que de l'hydrogène en agissant sur l'acide sulfureux; l'action secondaire concourt ici à activer en apparence l'un des phénomènes principaux et à augmenter la proportion d'hydrogène qui se trouve dans le gaz dégagé; celui-ci ne renferme du reste aucun des éléments étrangers, puisque l'action réductrice de l'hydrogène sur l'acide sulfureux dans ces conditions est négligeable. Il n'en est plus ainsi quand le métal étudié décompose l'acide sulfureux en donnant un sulfure, et les actions secon-

daires viennent alors entraver le phénomène principal. Avec ces métaux on voit de l'hydrogène sulfuré apparaître et, suivant que l'action du métal sur l'acide sulfureux est plus ou moins facile, selon que le sulfure produit est attaqué plus ou moins aisément par l'acide sulfurique, on obtient des quantités très variables d'hydrogène sulfuré. Celui-ci détruit une partie de l'acide sulfureux en se décomposant lui-même, et réduit de l'acide sulfurique en donnant lieu, comme on l'a expliqué plus haut, à des dépôts de soufre, capable de réagir sur l'acide sulfurique à son tour. Lorsque le métal et l'acide sulfurique sont mis en présence dans des conditions telles que l'acide sulfureux ne puisse plus se produire, l'acide sulfhydrique qui provient de sa réduction cesse de se former ; avec lui disparaissent les actions secondaires qui étaient dues à sa présence, et le résultat de la réaction est un dégagement d'hydrogène pur.

Le magnésium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le fer, le zinc, le cadmium, l'aluminium, l'étain et le thallium appartiennent au second groupe, qui comprend vraisemblablement aussi les métaux alcalins. Avec ceux-ci, à la vérité, nous n'avons constaté que des dégagements d'hydrogène, mais nous avons opéré seulement à froid, l'introduction de ces métaux dans de l'acide sulfurique concentré et chaud donnant des réactions d'une violence excessive; or si, dans notre Tableau, page 69, nous considérons les nombres relatifs aux métaux alcalins, nous les trouvons tous supérieurs à ceux qui concernent le magnésium; d'autre part, le thallium, si voisin de ces métaux par l'ensemble de ses propriétés, donne de l'acide sulfureux quand on le met à chaud en contact avec de l'acide sulfurique; il est très vraisemblable que les métaux alcalins se comporteraient de la même manière dans des conditions analogues, et se placeraient par suite dans notre second groupe de métaux.

RECHERCHES SUR LA CINCHONAMINE, NOUVEL ALCALOIDE DES QUINQUINAS;

Par M. ARNAUD.

Dans la série importante des alcaloïdes des quinquinas, plusieurs n'existent dans les écorces qu'en très faibles proportions et offrent ainsi des difficultés considérables d'extraction. C'est en étudiant ces corps rares que j'ai été conduit à en découvrir un nouveau (¹), la cinchonamine $C^{19}H^{24}Az^2O$, dans certaines variétés de *Cuprea*, les nouvelles écorces importées dans ces dernières années de la Colombie.

Les variétés de *Cuprea* qui renferment de la quinine proviennent, suivant les déterminations du Dr Triana (²), du *Remijia pedunculata,* tandis que les écorces à cinchonamine doivent être attribuées au *Remijia Purdieana.* Le genre *Remijia* est, comme on le sait, très voisin du genre *Cinchona;* ils appartiennent tous deux à la tribu des Cinchonées.

Un caractère particulier du *Remijia Purdieana* est de ne pas renfermer de quinine. Cette base est remplacée, pour ainsi dire, par un alcaloïde également soluble dans l'éther, que j'ai été amené à distinguer sous le nom de *cinchonamine,* pour rappeler simplement ses rapports étroits de composition, d'une part, avec la quinamine $C^{19}H^{24}Az^2O^2$, découverte par Hesse dans les *Cinchona succirubra* cultivés dans l'Inde, et, d'autre part, avec la cinchonine, l'alcaloïde le plus caractéristique des quinquinas.

A côté de la cinchonamine, les écorces des *Remijia Pur-*

(¹) Arnaud, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XCIII, p. 593.

(²) Triana, *Journal de Pharmacie et Chimie,* 5e série, t. V, p. 565.

dieana contiennent une notable proportion de cinchonine, que j'ai montrée absolument identique avec celle des Cinchonas; j'insiste sur ce fait, car il établit d'une façon incontestable que la cinchonamine fait partie du groupe des alcaloïdes des quinquinas.

Les écorces à cinchonamine ont été décrites avec détails par M. Planchon (¹), qui les a étudiées tant au point de vue anatomique qu'au point de vue de leurs caractères extérieurs. Il suffira de se reporter à son Mémoire fort complet.

Deux ans après mes recherches, Hesse (²), ayant eu à sa disposition une grande quantité d'écorce à cinchonamine, a confirmé l'existence de la base nouvelle que j'avais isolée et a pu vérifier les données que j'avais publiées pour la caractériser.

Cependant, les écorces qu'il a eues en main paraissent un peu différentes, quant à la proportion des alcaloïdes contenus.

J'ai trouvé, en effet, une quantité de cinchonine plus considérable dans les écorces que j'ai étudiées que celle qu'il indique dans ses recherches. D'autre part, Hesse signale plusieurs autres bases analogues à la cusconine, contenues en très faible proportion dans les résidus d'extraction de la cinchonamine.

Je ne puis dire si ces mêmes bases existaient aussi dans mes premières préparations, n'ayant opéré que sur des quantités d'écorces beaucoup trop faibles pour me permettre de les isoler plus tard; en traitant un autre lot de 400^{kg}, j'ai reconnu la présence de ces alcaloïdes.

Avant d'aborder l'étude chimique proprement dite de la cinchonamine, j'attirerai l'attention sur les propriétés physiologiques remarquables de cet alcaloïde : ces pro-

(¹) PLANCHON, *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5ᵉ série, t. V, p. 352.

(²) HESSE, *Ann. der Chem.*, t. CCXXV, p. 221.

priétés, assez semblables à celles des autres alcaloïdes des quinquinas, quinine, cinchonine, s'en distinguent par une action beaucoup plus marquée.

La cinchonamine semble agir surtout comme la quinine, mais avec une puissance décuple, de telle sorte qu'il faut classer la nouvelle base parmi les alcaloïdes toxiques à petites doses : ainsi, $0^{gr},005$ à $0^{gr},010$ de cinchonamine suffisent pour déterminer la mort d'une grenouille, d'après les expériences de Marcacci (1). La dose de $0^{gr},100$ à $0^{gr},120$ tue le lapin, tandis que pour le chien de 14^{kg} il faut monter de $0^{gr},300$ à $0^{gr},350$.

Je renverrai aux Mémoires très intéressants publiés à ce sujet : en France, par le Dr Laborde (2); par les Drs G. Sée et Bochefontaine (3); en Italie, par le Dr Marcacci.

Il résulte de ces recherches physiologiques que la cinchonamine présenterait peut-être un grand intérêt en Thérapeutique, en raison de l'analogie de ses effets avec ceux produits sur l'organisme animal par la quinine. Sa rapidité beaucoup plus grande d'action à des doses infiniment plus faibles semble indiquer qu'on pourra l'utiliser pour combattre les fièvres paludéennes malignes, si terribles et si meurtrières dans certaines de nos colonies.

De même que la quinine, la cinchonamine, ainsi que l'a démontré Marcacci, possède une action antifermentescible assez puissante. Il est donc bien à désirer que des recherches nouvelles soient entreprises par les physiologistes et par les médecins, dans le but de confirmer les notions que nous avons déjà, de définir l'action de la cinchonamine, de façon que l'on puisse rechercher alors pratiquement son emploi en Thérapeutique.

---

(1) MARCACCI, *Medicina contemporanea*. Naples, juillet et août 1887.

(2) LABORDE, *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie*, 7e série, t. IV, p. 769.

(3) G. SÉE et BOCHEFONTAINE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 février et 2 mars 1885.

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA CINCHONAMINE.

I. — Préparation de la cinchonamine.

Les procédés généraux qui servent à l'extraction des alcaloïdes peuvent être employés pour retirer la cinchonamine des écorces du *Remijia Purdieana*; en réalité, c'est surtout la séparation de cet alcaloïde d'avec ceux qui l'accompagnent qui présente des difficultés.

En effet, quelle que soit la manière d'opérer, on finit toujours par obtenir une plus ou moins grande quantité de matières incristallisables très colorées, de nature alcaline, suivant en conséquence la cinchonamine dans les traitements qu'on lui fait subir, tout au moins jusqu'à ce qu'on ait réussi à la faire entrer dans une combinaison se séparant à l'état cristallin. Peu importe alors la coloration des cristaux obtenus, car on est sûr d'arriver à une purification complète par des cristallisations réitérées.

Dans mes premières recherches (¹), j'ai employé le procédé suivant : l'écorce, finement pulvérisée, fut traitée par un lait de chaux, afin de mettre les alcaloïdes en liberté; le mélange ainsi obtenu, desséché à la température ordinaire, fut épuisé à plusieurs reprises par l'alcool concentré bouillant. Après filtration, les liqueurs alcooliques, chargées d'alcaloïdes, additionnées d'un petit excès d'acide sulfurique, furent distillées de manière à recueillir les $\frac{4}{5}$ de l'alcool; le liquide laissé comme résidu était alors étendu d'une assez grande quantité d'eau avec un excès d'ammoniaque. Les alcaloïdes, ainsi précipités, restaient en suspension dans le liquide avec diverses substances étrangères; pour les séparer, on agitait le tout avec un égal volume d'éther, qui se séparait du liquide aqueux par le repos. L'éther surnageant contenait la cinchonamine avec

(¹) Arnaud, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 593; 1881.

une petite quantité de cinchonine, dont la majeure partie restait en suspension dans la partie aqueuse. On effectuait ensuite la séparation de ces deux liquides, eau et éther, à l'aide d'une allonge à robinet; l'éther séparé était agité vivement avec une petite quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; toute la cinchonamine passait dans l'eau acidulée à l'état de chlorhydrate.

Les opérations précédentes étaient répétées plusieurs fois jusqu'à réunion de la totalité de la cinchonamine dans le liquide du dernier traitement. On concentrait au bain-marie cette solution aqueuse de chlorhydrate de cinchonamine, qui avait été séparée avec soin de l'éther, jusqu'à commencement de cristallisation; à ce moment, on ajoutait à la liqueur chaude $\frac{1}{10}$ d'acide chlorhydrique et immédiatement se produisait une abondante cristallisation : le chlorhydrate de cinchonamine, très peu soluble dans l'eau acidulée, se séparant ainsi de la cinchonine, dont le chlorhydrate est très soluble. Par ce procédé, on évite assez bien les matières alcalines colorées; mais il devient très dispendieux, en raison de la grande quantité d'éther employé dans les traitements.

Dans la suite, j'ai modifié cette manière d'opérer de la façon suivante : l'écorce en poudre grossière est épuisée à chaud par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Les liqueurs obtenues par un épuisement systématique ont une couleur jaune foncé; on précipite les alcaloïdes dissous par un excès d'ammoniaque; on recueille le précipité sur des toiles, on le lave à l'eau froide, on le sèche sur des plaques de plâtre; ce résultat obtenu, on le traite par l'alcool concentré bouillant, qui s'empare en même temps des alcaloïdes et de diverses matières colorantes résineuses. Les liqueurs alcooliques froides sont additionnées d'acide nitrique étendu de son volume d'eau, en quantité suffisante pour que les liqueurs primitivement alcalines deviennent très franchement acides. Après quelques jou

de repos, dans un endroit frais, on obtient une abondante cristallisation de nitrate de cinchonamine, sel très peu soluble dans ces conditions de milieu. Pour purifier et décolorer le nitrate de cinchonamine, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, en présence de noir animal.

Purification de la cinchonamine.

Le nitrate de cinchonamine, bien purifié par des cristallisations dans l'eau bouillante, est un sel parfaitement blanc. On le dissout alors dans une très grande quantité d'eau bouillante, puis, sans laisser refroidir, on ajoute peu à peu un grand excès d'ammoniaque étendue, évitant ainsi la formation d'un précipité de cinchonamine à l'état résineux. Si l'on a opéré convenablement, la cinchonamine se précipite à l'état pulvérulent et cristallin, ce que l'on peut constater par l'examen microscopique. Si, au contraire, on a ajouté de l'ammoniaque trop concentrée, ou trop rapidement, le précipité a la consistance résineuse, mais il devient cependant cristallin du jour au lendemain.

Il est assez important d'avoir un précipité cristallin très divisé, afin de pouvoir laver d'une façon parfaite et d'éliminer ainsi le nitrate d'ammoniaque qui s'est formé par la décomposition du nitrate de cinchonamine par l'ammoniaque. Après ce lavage de la base précipitée, on la sèche sur des plaques absorbantes. Ce résultat obtenu, on la traite par l'alcool concentré bouillant; par refroidissement, on obtient déjà de la cinchonamine presque pure, n'ayant plus qu'une faible coloration, que l'on fait disparaître par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Le procédé indiqué par M. Hesse (¹), en 1884, consiste à traiter l'écorce en poudre grossière par l'alcool, à évaporer la solution alcoolique et à reprendre l'extrait addi-

(¹) Hesse, *Ann. der Chem.*, t. CCXXV, p. 221.

tionné d'un excès de soude par l'éther. En agitant la solution éthérée avec un excès d'acide sulfurique étendu, il se produit un précipité caséeux jaune pâle, qui reste en partie en suspension dans la liqueur aqueuse sulfurique colorée en jaune. Ce précipité contient les sulfates des alcaloïdes isomères de la cusconine. La liqueur tient en solution les sulfates de cinchonine et de cinchonamine, que l'on sépare à l'état de nitrate, en ajoutant peu à peu de l'acide nitrique étendu. Ce procédé d'extraction, très voisin de ceux que j'ai indiqués, doit évidemment donner de bons résultats ; cependant il paraît plus dispendieux que celui que j'ai employé en dernier lieu.

Quant aux rendements en cinchonamine obtenus par ces différents modes d'extraction, ils varient peu ; généralement ils donnent 1 à 2 millièmes de cet alcaloïde, suivant la qualité de l'écorce traitée.

II. — Propriétés de la cinchonamine.

Propriétés physiques.

La cinchonamine est une substance blanche et brillante, se présentant généralement en cristaux légèrement opaques, au contraire très transparents lorsqu'ils se trouvent encore dans le milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance. Sa saveur est un peu amère. Elle est à peine soluble dans l'eau chaude, et pour ainsi dire insoluble dans l'eau froide. L'alcool la dissout assez bien : à la température de 17°, 1 partie de cinchonamine exige pour se dissoudre 31,6 parties d'alcool à 90°. Bouillant, l'alcool dissout bien mieux la cinchonamine ; il l'abandonne, par refroidissement, en cristaux durs et très nettement formés. Ces dissolutions alcooliques restent très facilement sursaturées : il suffit alors de projeter un cristal ou d'agiter légèrement pour provoquer une abondante précipitation de fines aiguilles.

La cinchonamine se dissout assez bien dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine chauds; ces dissolvants la laissent cristalliser, par refroidissement, en un magma de fines aiguilles, enchevêtrées les unes dans les autres. A froid, elle se dissout peu dans l'éther : à la température de 17°, 1 partie de cinchonamine exige, pour se dissoudre, 100 parties d'éther d'une densité 0,720; elle est également très peu soluble dans la benzine et le pétrole froids. Les cristaux de cinchonamine obtenus en employant ces divers dissolvants, à chaud ou à froid, sont toujours anhydres. Quant à la forme cristalline de cette base, elle a été étudiée récemment par M. Friedel [1], dont nous allons résumer les importantes déterminations.

La cinchonamine déposée de sa solution alcoolique se présente en prismes hexagonaux, terminés par un rhomboèdre.

Au premier examen, on pourrait croire que ces cristaux sont uniaxes, et alors, il y aurait eu un véritable intérêt à comparer le pouvoir rotatoire moléculaire de la base avec celui qu'auraient dû présenter les cristaux.

Malheureusement, l'examen optique a montré que cette forme rhomboédrique n'est qu'une apparence et que la cinchonamine doit être classée parmi les substances pseudo-rhomboédriques, rentrant ainsi dans une catégorie déjà nombreuse, dont M. Mallard a montré l'importance.

Les cristaux sont en réalité orthorhombiques et formés de trois portions maclées suivant les faces *m*.

Les faces qui semblaient être celles du rhomboèdre primitif deviennent les faces a^1; le rhomboèdre équiaxe devient $c^{\frac{1}{2}} = b^1 b^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}}$, et le rhomboèdre inverse devient $x = b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} g^1$. La forme primitive est un prisme ortho-

[1] Friedel, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 21 novembre 1887.

rhombique dans lequel $mm = 60°$ (normales), et $b : h = 1,6157$.

$a^1 m$	47°39′
$a^1 p$	51. 4 (calculé)
$c^{\frac{1}{2}} a^1$	41.21 (calculé)
$c^{\frac{1}{2}} p$	31.45 (calculé)
$a^1 x$	53.29 (caculé 53°29′)
xp	68.10 (calculé)
xm	36.42

Dans deux portions adjacentes de la macle, on a $aa' = 84°42'$. Les cristaux ne présentent aucun indice extérieur de leur groupement.

La cinchonamine fond à 185°. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se colore assez rapidement; dans le vide, elle ne paraît pas distiller sans décomposition. Elle dévie à droite le plan de la lumière polarisée; au polarimètre à pénombres, et en dissolution dans l'alcool à 97°, j'ai observé la déviation suivante :

$(\alpha)_d = + 11° 10'$ pour $p = 1,038$, temp. $= 22°$ dans un tube de $0^m,22$; on en déduit pour pouvoir rotatoire moléculaire

$$(\alpha)_D = + 122°,2.$$

M. Hesse indique un pouvoir rotatoire très analogue :
Dans l'alcool à 97° pour $p = 2$ et temp. $= 15°$: $(\alpha)_D = + 121°,1$.

La cinchonamine ne possède pas la propriété d'être fluorescente en solution dans l'eau acidulée, propriété que possèdent au plus haut point la quinine et la quinidine.

L'action de la lumière sur la cinchonamine, sans que l'oxygène de l'air puisse intervenir, est analogue aux actions observées par M. Pasteur sur les autres alcaloïdes des quinquinas. Ainsi, une dissolution alcoolique de cinchonamine saturée à chaud, contenue dans un tube scellé rempli d'acide carbonique et exposée durant plusieurs mois au soleil, ne laisse plus cristalliser l'alcaloïde par refroi-

dissement; la liqueur s'est, du reste, fortement colorée en jaune. Les produits formés n'ont pas encore été examinés.

Propriétés chimiques.

La cinchonamine est très nettement caractérisée comme alcaloïde : en solution alcoolique, elle ramène au bleu le tournesol rouge; de même, l'orangé Poirrier rougi par un acide est ramené à sa couleur primitive. Elle se combine facilement aux acides, avec lesquels elle forme des sels très bien cristallisés.

Les alcalis forts, tels que la potasse, la soude et l'ammoniaque, déplacent la cinchonamine de ses combinaisons salines, de telle sorte que, lorsqu'on fait agir une de ces bases sur un sel de cinchonamine en dissolution dans l'eau, on obtient immédiatement un précipité caséeux de cinchonamine. Ce précipité blanc, très volumineux, devient rapidement cristallin en se déposant au fond du vase à précipitation. La cinchonamine ne se colore pas en solution alcoolique par l'action de Fe^2Cl^6 ou de l'eau chlorée et de l'ammoniaque; traitée par l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,125, en tubes scellés et à 150°, elle se transforme en une base nouvelle, colorée en brun, et insoluble dans l'éther (Hesse).

J'ai déterminé sa composition élémentaire par une série d'analyses dont je vais donner le détail.

Analyses de la cinchonamine.

Dans les expériences qui suivent, la cinchonamine employée était cristallisée et absolument pure, puis séchée à 100°.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,228
	Acide carbonique	0,645
	Eau	0,168

		gr
II.	Matière	0,246
	Acide carbonique	0,697
	Eau	0,1835
III.	Matière	0,227
	Acide carbonique	0,642
	Eau	0,168

d'où l'on déduit en centièmes :

	Trouvé				Calculé pour
	I.	II.	III.	Moyenne.	$C^{19}H^{24}Az^2O$.
Carbone....	77,14	77,26	77,10	77,17	77,02
Hydrogène..	8,18	8,27	8,22	8,22	8,10
Azote.......	»	»	»	9,35	9,45

Les dosages d'azote dont les résultats sont consignés ci-dessus ont été faits par la méthode de la chaux sodée, qui donne dans ces circonstances une approximation très suffisante. L'ensemble de ces résultats se rapproche notablement de ceux que j'avais obtenus dans une première série d'analyses, exécutée en tube fermé sous courant d'oxygène. Dans cette première série, l'hydrogène est un peu fort, comme cela arrive fréquemment avec cette manière d'opérer :

Analyses élémentaires exécutées en tube fermé.

	Moyenne.
Carbone	77,20
Hydrogène	8,41

M. Hesse, en 1884, a publié les résultats de plusieurs analyses de la cinchonamine, concordant très bien avec ceux que j'avais obtenus précédemment.

Voici les chiffres donnés par M. Hesse [1] :

					Moyenne.
Carbone.........	77,50	77,43	76,86	77,37	77,29
Hydrogène.......	8,28	8,18	8,17	8,31	8,24

(1) *Loc. cit.*

Dans le but de connaître l'approximation donnée par les méthodes employées pour la combustion de la cinchonamine, j'ai fait plusieurs analyses élémentaires d'une cinchonine absolument pure, en employant exactement les mêmes procédés; j'ai constaté ainsi que ces deux alcaloïdes ne diffèrent que par deux atomes d'hydrogène.

L'analyse, la comparaison de composition élémentaire avec la cinchonine, dont la formule est parfaitement établie en $C^{19}H^{22}Az^{2}O$, ainsi que la détermination de composition d'un grand nombre de sels de cinchonamine dont il sera parlé ultérieurement, m'ont permis de fixer la formule du nouvel alcaloïde, formule, $C^{19}H^{24}Az^{2}O$, qui s'est trouvée confirmée par les travaux plus récents de M. Hesse.

La *cinchonamine* vient donc s'intercaler dans la série entre la quinamine et la cinchonine; nous en rapprochons ici les formules :

Cinchonine............	$C^{19}H^{22}Az^{2}O$
Cinchonamine..........	$C^{19}H^{24}Az^{2}O$
Quinamine............	$C^{19}H^{24}Az^{2}O^{2}$

III. — Sels de cinchonamine (1).

La cinchonamine sature très bien les acides en donnant naissance à des sels bien définis, cristallisant en général très facilement. Elle forme deux séries de sels : des sels neutres et des sels acides, qui se dissolvent assez bien dans l'eau, un peu moins dans l'alcool; il est à remarquer que leur solubilité diminue beaucoup dans les liquides acides, de telle sorte que les dissolutions aqueuses donnent toutes un précipité cristallin par l'addition d'acide chlorhydrique ou nitrique; ce dernier acide donnant ce résultat quelle que soit la dilution de la solution saline, tandis que le premier exige des solutions moyennement concentrées.

(1) Arnaud, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 174.

Sels de cinchonamine.

Chlorhydrate de cinchonamine. — Ce sel se prépare en neutralisant, par de la cinchonamine, de l'acide chlorhydrique très étendu d'eau en liqueur bouillante, ou bien en saturant avec ce même acide la solution alcoolique de la base.

Le chlorhydrate de cinchonamine se présente sous deux formes cristallines différentes, selon le milieu dans lequel il s'est formé. Lorsqu'il se sépare de la solution aqueuse acide, il se présente en lames prismatiques très brillantes, excessivement minces, très peu solubles en présence d'un excès d'acide, ne s'effleurissant pas à 100°. Ce sel, ainsi obtenu, redissous dans l'eau pure, cristallise par refroidissement en prismes aplatis, épais, ternes et opaques, essentiellement différents des cristaux primitifs; ils sont efflorescents et beaucoup plus solubles dans l'eau. L'explication de ces différences est très simple : le chlorhydrate qui se dépose d'une liqueur acide a pour formule

$$C^{19}H^{24}Az^2O, HCl:$$

c'est le sel anhydre; celui qui se dépose par refroidissement d'une solution aqueuse absolument neutre est le sel hydraté

$$C^{19}H^{24}Az^2O, HCl, H^2O.$$

ANALYSE.

Dosage de l'eau dans le sel cristallisé dans l'eau pure, séché à l'air entre des feuilles de papier à filtre.

1gr matière; perte d'eau à 100°, 0,053.

En centièmes :

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, HCl, H^2O$.	Trouvé.
H^2O.........	5,10	5,30

Dosage du chlore.

1re matière séchée à 100° donnant 0,422 AgCl.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O,HCl$.	Trouvé.
Cl..........	10,67	10,44

Dans son Mémoire sur les sels de cinchonamine, M. Hesse (¹) dit n'avoir pas constaté l'existence du chlorhydrate hydraté ; il est probable qu'il n'aura pas tenu compte de la nécessité d'opérer dans un milieu de cristallisation absolument neutre. Il a déterminé la solubilité du chlorhydrate dans l'alcool et il donne l'analyse suivante de ce sel :

$0^{gr},3147$ de matière séchée à 100° donnèrent 0,130 AgCl.

d'où l'on déduit

Cl.............. 10,24

Sel de platine. — On obtient ce chloroplatinate en précipitant une solution chaude de chlorhydrate par du bichlorure de platine; le précipité obtenu est jaune et d'apparence amorphe, mais il devient rapidement cristallin; il est presque insoluble dans l'eau et ne contient pas d'eau de cristallisation.

ANALYSE.

Dosage du platine.

I. $0^{gr},534$ de matière séchée à 120° donnèrent par incinération........................ $0^{gr},105$ Pt.

II. $0^{gr},465$ de matière séchée à 120° donnèrent par incinération........................ $0^{gr},090$

(¹) Hesse, *Justus Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCXXV, p. 221.

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}Az^2O)2PtCl^6H^2$.	Trouvé. I.	II.
Pt.........	19,46	19,66	19,35

Analyse de Hesse.

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}Az^2O)2PtCl^6H^2$.	Trouvé. I.	II.	III.
Pt.........	19,46	19,55	19,49	»
C..........	45,51	»	»	45,91
H..........	4,99	»	»	5,13

D'après cet auteur, le sel d'or est un précipité floconneux de couleur fauve, qui ne tarde pas à déposer de l'or métallique, et qui prend par suite une couleur incertaine.

Bromhydrate. — Obtenu par la précipitation du sulfate de cinchonamine par un excès de bromure de potassium, c'est un sel peu soluble à froid, beaucoup plus dans l'eau bouillante, cristallisant par refroidissement de cette solution en fines aiguilles très brillantes et anhydres.

ANALYSE.

Substance séchée à 100° : $0^{gr},765$ ont donné 0,377 AgBr.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O$, HBr.	Trouvé d'ap. notre analyse I.	Trouvé d'après Hesse I.	Trouvé d'après Hesse II.
Br.........	21,22	20,97	20,98	20,81
Alcaloïde...	78,51	»	»	78,83

Iodhydrate. — Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide; préparé par double décomposition d'un sel de cinchonamine par l'iodure de potassium en solution bouillante, il cristallise en paillettes allongées d'un aspect micacé.

ANALYSE.

Substance séchée à 100° : 1gr,036 ont donné 0gr,568 Ag I.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, HI$.	Trouvé d'ap. notre analyse.	Trouvé d'après Hesse.
I............	29,95	29,63	29,55
Alcaloïde....	69,81	»	69;59

Sulfocyanhydrate. — D'après Hesse, ce sel s'obtient comme le bromhydrate. La dissolution chaude laisse déposer des flocons qui deviennent cristallins; toutefois, si les dissolutions sont étendues, on l'obtient sous forme de jolies lamelles incolores. Il est si peu soluble dans l'eau froide que sa solution n'est pas troublée par l'ammoniaque. Il se dissout sensiblement dans l'eau chaude, et ses cristaux sont anhydres.

ANALYSE.

0gr,4655 de substance séchée donnèrent 0,3853 d'alcaloïde.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, CAz SH$.	Trouvé (Hesse).
Alcaloïde...........	83,38	83,63

Nitrate. — Ce sel cristallise facilement de sa solution alcoolique; peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool bouillant, qui le laisse se déposer en gros prismes courts et durs, il est insoluble dans l'eau acidulée, un peu soluble dans l'eau pure, qui en dissout $\frac{2}{1000}$ de son poids. Ce sel peut servir à déceler même des traces de cinchonamine : l'acide nitrique ou les nitrates précipitent tous les sels de cinchonamine de leurs solutions aqueuses étendues ou non; d'abord le précipité paraît floconneux, mais il devient rapidement cristallin. Ces cristaux sont anhydres et polarisent vivement la lumière.

A 15°, 100 parties d'alcool à 94° dissolvent 0gr,825 de nitrate. Il fond vers 195°, d'après Hesse.

ANALYSE.

0gr,815 de matière séchée à 100° ont donné 0,671 d'alcaloïde.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^{2}O, AzO^{3}H$.	Trouvé d'ap. notre analyse.	Trouvé d'après Hesse.
Alcaloïde....	82,45	82,29	82,95

Sulfate. — Ce sulfate neutre se prépare en neutralisant une dissolution alcoolique de cinchonamine par de l'acide sulfurique étendu ; on distille l'alcool jusqu'à commencement de cristallisation ; par refroidissement, on obtient des cristaux prismatiques incolores, durs et anhydres. Ce sel est très soluble dans l'eau froide ou chaude, mais ce dissolvant ne l'abandonne plus à l'état cristallin : par évaporation spontanée, on a un résidu amorphe, de consistance gommeuse, qui contient une certaine quantité d'alcaloïde libre.

En solution aqueuse avec 1 molécule d'acide sulfurique, il dévie à droite le plan de la lumière polarisée. J'ai observé les déviations suivantes :

$$\alpha_d = 11°,30' \text{ pour } p = 3,\ t = 15°,$$

d'où l'on tire

$$(\alpha)_D = +43°,5.$$

A la température de 25° C., j'ai eu

$$(\alpha)_D = +42,2.$$

Ces observations ont été faites avec un sel parfaitement purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Les chiffres donnés par M. Hesse, relatifs au pouvoir rotatoire de ce sel en solution aqueuse, ne sont pas concor-

dants, quoique les observations aient été faites dans les deux cas avec le polarimètre à pénombres. M. Hesse trouve pour $p = 2$, $t = 15°$: $(\alpha)_D = +36°,7$; pour $p = 6$: $(\alpha)_D = +39°,8$, et pour $p = 2$ avec 2 molécules d'acide sulfurique : $(\alpha)_D = +39°,6$.

ANALYSE.

0gr,423 de matière séchée à 100° ont donné SO^4Ba, 0gr,137.

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}Az^2O)2SO^4H^2$.	Trouvé d'ap. notre analyse.	Trouvé d'après Hesse.
SO^3	11,59	11,12	11,18

M. Hesse décrit un sulfate acide auquel il attribue les propriétés suivantes : on le prépare en traitant la dissolution aqueuse du sulfate neutre par une quantité moléculaire égale d'acide sulfurique ; le bisulfate ne tarde pas à cristalliser en prismes durs et anhydres, qui donnent comme pouvoir rotatoire en dissolution aqueuse avec $p = 2$, $t = 15°$,

$$(\alpha)_D = +34°,9$$

et avec $p = 6$,

$$(\alpha)_D = +37°,40.$$

ANALYSE.

0gr,5793 de matière séchée à 100° ont donné 0,3485, SO^4Ba.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, SO^4H^2$.	Trouvé d'après Hesse.
SO^3	20,30	20,65

Les essais tentés dans le but d'obtenir un dérivé correspondant à la cinchonicine en fondant le bisulfate sont restés sans résultats.

L'hyposulfite de cinchonamine préparé par M. Hesse s'obtient en traitant une dissolution chaude de sulfate

par l'hyposulfite de soude; il se forme des prismes incolores anhydres, assez difficilement solubles dans l'eau froide.

ANALYSE.

0gr,4748 de matière séchée à 100° ont donné 0gr,3997 d'alcaloïde.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, S^2O^3H^2$.	Trouvé (Hesse).
Alcaloïde	83,85	84,39

Formiate. — Ce sel cristallise difficilement ; je n'ai pu l'obtenir qu'une seule fois en une masse formée de gros cristaux durs et compacts ; l'ayant redissous pour enlever quelques impuretés, et ce sel n'ayant pas recristallisé, je n'ai pu en faire l'analyse.

Acétate. — Préparé par dissolution de l'alcaloïde dans l'acide acétique, on obtient par évaporation spontanée une cristallisation en rognons transparents. M. Hesse dit que ce sel est basique et qu'il est très peu soluble dans l'acide acétique.

Oxalate. — Ce sel ne paraît pas cristalliser dans l'eau ; il se dépose par concentration à l'état amorphe et résineux.

Tartrate. — J'ai préparé ce sel en ajoutant un excès de sel de Seignette à une dissolution aqueuse bouillante de chlorhydrate de cinchonamine. Il se précipite sous forme de poudre cristalline, formée de petits prismes hexagonaux durs et polarisant fortement la lumière : 100 parties d'eau dissolvent 1gr,150 de ce sel à 15°.

M. Hesse dit que la solution saturée de sulfate neutre ne donne aucun précipité par l'addition d'une solution aqueuse de sel de Seignette ; mais il ajoute qu'au bout de quelque temps il se sépare de la liqueur des prismes monocliniques de tartrate neutre de cinchonamine ; j'ai obtenu ce sel plus aisément en saturant exactement une dissolution alcoolique chaude d'alcaloïde par l'acide tar-

trique; par refroidissement, le tartrate cristallise en prismes courts, incolores et anhydres.

ANALYSE.

1^{gr} de matière séchée à 100° a donné $0^{gr},791$ d'alcaloïde.

	Calculé pour $2(C^{19}H^{24}Az^2O)C^4H^6O^6$.	Trouvé d'ap. notre analyse.	Trouvé d'après Hesse.
Alcaloïde	79,78	79,10	79,21

Malate. — Se prépare par double décomposition d'un sel de cinchonamine et du malate neutre d'ammoniaque. Très peu soluble à froid, assez soluble dans l'eau bouillante, il est formé de très brillantes paillettes d'un bel aspect nacré. Ces cristaux retiennent même à 120° une molécule d'eau, qu'ils perdent en fondant à 160°. 100 parties d'eau dissolvent $1^{gr},800$ de malate à 15° C.

ANALYSE.

1^{gr} de matière séchée à 120° a donné $0^{gr},789$ d'alcaloïde.

	Calculé pour $2(C^{19}H^{24}Az^2O)C^4H^6O^5,H^2O$.	Trouvé.
Alcaloïde	79,50	78,9

Citrate. — J'ai préparé ce sel en neutralisant une solution chaude d'acide citrique par la cinchonamine. Il se dépose à l'état résineux par refroidissement de la liqueur; mais, du jour au lendemain, ce précipité se transforme en petits rognons parfaitement cristallisés, formés de prismes brillants, polarisant la lumière. 100 parties d'eau dissolvent $1^{gr},950$ de citrate à la température de 16°.

ANALYSE.

1^{gr} de matière séchée à 100° a donné $0^{gr},748$ d'alcaloïde.

	Calculé pour $2(C^{19}H^{24}Az^2O)C^6H^8O^7$.	Trouvé.
Alcaloïde	75,53	74,80

DÉRIVÉS DE LA CINCHONAMINE.

Action de l'iodure de méthyle.

Les iodures alcooliques se combinent très facilement avec la cinchonamine suivant la réaction de Strecker, en donnant naissance à des iodures de bases quaternaires.

J'ai préparé la cinchonamine iodométhylée en traitant l'alcaloïde en solution dans l'alcool méthylique par un léger excès d'iodure de méthyle, la réaction s'effectuant en tube scellé et à la température de 100°; la combinaison est très rapide, et bientôt l'on constate, en laissant refroidir le tube, une cristallisation abondante, formée de prismes transparents, fusibles à 208°-209°. On purifie les cristaux par des lavages à l'alcool méthylique.

Contrairement à l'assertion de M. Hesse (¹), ces cristaux, simplement séchés à la température ordinaire en présence de l'acide sulfurique, sont anhydres; je n'ai constaté aucune perte d'eau, même en les séchant à 120.

L'analyse montre qu'ils répondent à la formule

$$C^{19}H^{24}Az^2O, CH^3I.$$

Le dosage d'iode a été effectué de la manière suivante.

La cinchonamine iodométhylée est décomposée par la potasse alcoolique dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. L'action de la potasse est très rapide et très complète; on enlève ensuite l'alcool par distillation; on traite le résidu par l'eau tiède à plusieurs reprises, de façon à dissoudre toutes les parties solubles; on filtre, et dans la liqueur fil-

(¹) HESSE, *loc. cit.*

trée, acidulée par l'acide azotique, on dose l'iode à l'état d'iodure d'argent en suivant les précautions d'usage :

Matière séchée à 120°	$0^{gr},300$
Iodure d'argent	$0^{gr},162$

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, CH^3I$.
Iode	29,1	28,9

Remarquons ici que la quantité d'iode trouvée confirme d'une façon évidente la formule en C^{19} attribuée à la cinchonamine; en effet, l'iode calculé pour la formule

$$C^{20}H^{26}Az^2O, CH^3I$$

est en centièmes 28,02, tandis que nous trouvons $I = 29,1$, chiffre presque identique à celui que la théorie indique pour la formule $C^{19}H^{24}Az^2O, CH^3I$. Les mêmes observations sont entièrement applicables à la quantité d'iode trouvée dans la cinchonamine iodoéthylée dont nous parlons plus loin.

La cinchonamine iodométhylée est peu soluble dans l'alcool méthylique froid, ainsi que dans l'alcool ordinaire; à chaud elle devient assez soluble dans les mêmes dissolvants ; elle est très peu soluble même dans l'eau bouillante. M. Hesse ([1]) a préparé ce dérivé de la cinchonamine en faisant simplement réagir à froid, pendant quelques jours, l'iodure de méthyle sur cette base; de plus, il a obtenu le chlorure correspondant en traitant la cinchonamine iodométhylée en solution aqueuse chaude par le chlorure d'argent. La cinchonamine chlorométhylée est un corps amorphe qui se dissout assez bien dans l'eau, mais surtout dans l'alcool; la soude caustique ne la décompose que partiellement.

([1]) Hesse, *loc. cit.*

Elle peut être décomposée en dissolution aqueuse par l'oxyde d'argent, qui, par double décomposition, donne la cinchonamine hydroxyméthylée, $C^{19}H^{24}Az^2O, CH^3OH$; on l'obtient en enlevant l'eau par évaporation, sous forme d'une masse amorphe, cassante, très amère, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, très peu au contraire dans le chloroforme et l'éther; elle présente en solution aqueuse une réaction fortement alcaline; c'est une base énergique qui précipite les oxydes de fer et de cuivre des dissolutions des sulfates correspondants; enfin elle absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air.

J'ai préparé la méthylcinchonamine $C^{19}H^{23}(CH^3)Az^2O$ en décomposant la cinchonamine iodométhylée par la potasse alcoolique bouillante.

On enlève l'alcool par distillation, on lave le résidu avec de l'eau tiède en petite quantité, puis on redissout la méthylcinchonamine restée insoluble dans l'acide acétique étendu; on filtre et l'on précipite de nouveau la base par l'ammoniaque; on recueille le précipité floconneux et on le dessèche dans le vide sec. C'est un corps blanc, amorphe, fusible vers 138°-139°, assez soluble dans les différents dissolvants : éther, chloroforme, alcool; sa dissolution alcoolique possède une réaction alcaline; il se dissout bien dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendus; si ce dernier est concentré, il se forme un dépôt résineux amorphe de chlorhydrate, peu soluble dans l'eau froide.

La méthylcinchonamine, bien purifiée, a donné à l'analyse :

	gr
Matière séchée à 110°	0,335
Acide carbonique	0,949
Eau	0,225

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{23}(CH^3)Az^2O$.
Carbone	77,31	77,42
Hydrogène	8,45	8,38

Les dissolutions acides de méthylcinchonamine donnent par les alcalis, ammoniaque, soude, potasse, un précipité caillebotté volumineux de la base, mise ainsi en liberté. Ces dissolutions acides donnent également, avec le chlorure de platine, un chloroplatinate amorphe, de couleur orangée.

Action de l'iodure d'éthyle.

En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la cinchonamine dissoute dans un excès d'alcool absolu, en tube scellé et à la température de 100°, on obtient, après une réaction de quelques heures, une cristallisation de cinchonamine iodoéthylée, en longues aiguilles anhydres, fusibles vers 196°, peu solubles dans l'alcool même bouillant, et encore bien moins dans l'alcool froid. M. Hesse dit n'avoir pu obtenir cet iodure qu'à l'état d'hydrate amorphe. J'ai, en effet, constaté que, dès que l'alcool contient de l'eau, le corps cristallisé ne se forme plus uniquement et que, dans ce cas, quand on évapore le dissolvant, on obtient comme résidu une substance amorphe, pâteuse, translucide, constituant évidemment l'hydrate signalé.

La cinchonamine iodoéthylée répond à la formule $C^{19}H^{24}Az^2O, C^2H^5I$, indiquée par la réaction et d'après le dosage d'iode que j'ai effectué en suivant la même méthode que celle indiquée précédemment pour l'analyse de la cinchonamine iodométhylée.

D'autre part, on n'a constaté aucune perte d'eau à 120° sur la matière préalablement séchée dans l'air sec :

Matière séchée à 120°	0gr,2435
Iodure d'argent	0gr,126

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^2O, C^2H^5I$.
Iode.................	27,8	27,98

En faisant agir sur la dissolution alcoolique de la cin-

chonamine iodoéthylée le chlorure d'argent, M. Hesse a obtenu la cinchonamine chloroéthylée, corps soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide; l'alcool le dissout bien et l'abandonne par évaporation sous forme de cristaux prismatiques; il fournit aussi un chloroplatinate de couleur orangée, lorsqu'on traite sa solution aqueuse par le bichlorure de platine; ce précipité, amorphe d'abord, se transforme rapidement en cristaux brillants.

J'ai préparé l'éthylcinchonamine en faisant bouillir la dissolution alcoolique de la cinchonamine iodoéthylée avec la potasse caustique au réfrigérant à reflux; on chasse l'alcool, puis on lave le résidu à l'eau; on le redissout dans l'acide acétique étendu et l'on déplace la base par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc caillebotté, qui, recueilli et séché dans l'air sec, constitue une masse amorphe blanchâtre. Si l'on vient à chauffer cette substance à l'étuve, elle s'agglomère vers 60°, en devenant translucide; elle fond ensuite vers 75°; ensuite cet hydrate perd son eau à 100°, en passant de nouveau à l'état solide; finalement anhydre, il fond à 140°.

L'éthylcinchonamine est soluble dans l'alcool et l'éther, mais ces dissolvants l'abandonnent toujours à l'état amorphe. L'analyse a donné les résultats suivants avec la substance séchée dans un courant d'air sec à 125° [1] :

	gr
Matière	0,302
Acide carbonique	0,860
Eau	0,237

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{23}(C^2H^5)Az^2O$.
Carbone	77,57	77,77
Hydrogène	8,70	8,64

---

[1] M. Hesse considère l'éthylcinchonamine comme contenant $\frac{1}{2}$ de molécule d'eau qui ne peut être enlevé qu'à 130°.

Le chloroplatinate de cette base a été préparé par l'action du bichlorure de platine sur l'éthylcinchonamine en solution dans l'acide chlorhydrique étendu; il répond à la formule (Hesse)

$$[C^{19}H^{23}(C^2H^5)Az^2O]^2PtCl^6H^2 + 3H^2O.$$

Action de l'anhydride acétique.

La cinchonamine se dissout aisément dans l'acide acétique anhydre, même à la température ordinaire; si l'on vient à chauffer, la solution se colore assez rapidement, aussi est-il préférable de laisser la réaction s'accomplir lentement à froid; elle est complète en quelques jours.

On additionne la liqueur d'une petite quantité d'eau, que l'on renouvelle de temps à autre, de manière que l'hydratation de l'acide acétique anhydre, employé en excès, se fasse peu à peu et sans échauffement. Dans ces conditions, il se sépare une couche sirupeuse, insoluble dans le liquide surnageant, ou du moins très peu soluble, et absolument incolore.

Pour purifier cette combinaison acétylée de la cinchonamine, on lave à l'eau froide, puis on traite par l'éther, qui dissout la majeure partie de la masse pâteuse, et, afin d'enlever l'acide acétique en excès, on agite la solution éthérée, d'abord avec de l'eau ammoniacale, puis avec de l'eau pure. L'éther, décanté et évaporé, l'abandonne sous forme d'un vernis transparent, devenant visqueux entre 60° et 65°, soluble dans le chloroforme et dans l'alcool; il a été impossible de l'obtenir cristallisé par évaporation de ses solutions dans les différents dissolvants.

Cette substance n'est peut-être pas formée par une combinaison unique; cependant l'analyse répond assez bien à la formule $C^{19}H^{23}(C^2H^3O)Az^2O$, d'après les résultats suivants :

Matière séchée à 100°	0,335 gr
Acide carbonique	0,905
Eau	0,264

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{23}(C^2H^3O)Az^2O$.
Carbone	73,8	74,55
Hydrogène	7,88	7,69

Les dissolutions alcooliques de l'acétylcinchonamine sont neutres aux réactifs colorés; sa solution acétique est précipitée en flocons blancs par les alcalis, ammoniaque, potasse, etc.; l'eau la précipite également des dissolutions concentrées. Ce dérivé est très peu soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus; il ne se combine pas aux acides et il ne paraît pas saponifiable par les alcalis.

L'étude de ce corps a donné à M. Hesse des résultats très analogues, sur lesquels il n'y a pas lieu d'insister.

Action de l'acide nitrique.

Lorsqu'on vient à dissoudre la cinchonamine dans l'acide nitrique concentré, la liqueur se colore fortement en jaune, sans qu'il se dégage aucun gaz; on constate alors, si l'on vient à neutraliser par l'ammoniaque, que l'alcaloïde a été entièrement décomposé, mais le précipité obtenu est très coloré et en partie résineux.

J'ai préparé le dérivé nitré beaucoup plus pur en dissolvant le nitrate de cinchonamine dans l'acide nitrique étendu et en chauffant légèrement; la liqueur se colore fortement en jaune, et, malgré les précautions prises, il se produit encore une petite quantité de résine, que l'on sépare par décantation; la liqueur, très étendue, est additionnée d'un excès d'ammoniaque; il se forme immédiatement un précipité jaune pâle qui se rassemble en gros flocons; on filtre pour les recueillir et on lave avec de l'eau froide.

Ce produit nitré est la dinitrocinchonamine

$$C^{19}H^{22}(AzO^2)^2Az^2O,$$

ainsi que l'analyse l'a démontré. On peut la purifier en la dissolvant dans l'alcool chaud ; on filtre la liqueur après refroidissement, on ajoute une petite quantité d'acide acétique, on étend la liqueur d'une forte proportion d'eau ; la solution jaune, limpide, est traitée par un excès d'ammoniaque ; la dinitrocinchonamine se précipite en flocons jaunâtres caillebottés, qu'il ne reste plus qu'à dessécher dans le vide sec, après les avoir recueillis sur un filtre et lavés à l'eau froide.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I.	Matière séchée à 100°	0,350 gr
	Acide carbonique	0,746
	Eau	0,190
II.	Matière	0,450
	Azote recueilli	54cc,5
	Température	14°
	Pression atmosphérique	755mm

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{22}(AzO^2)^2Az^2O$.
Carbone	58,10	58,53
Hydrogène	6,03	5,70
Azote	14,10	14,51

La dinitrocinchonamine devient pâteuse vers 115° ; elle fond à 118°-119° ; elle donne facilement des dérivés nitrés résineux par l'action de l'acide nitrique concentré chaud ; c'est ce qui explique la nécessité de ne pas prolonger l'action de cet acide lors de sa préparation.

Ce corps se dissout bien dans l'alcool chaud, en donnant une liqueur jaune orangé, ainsi que dans l'éther, dans le

chloroforme; tous ces dissolvants l'abandonnent, du reste, par évaporation à l'état amorphe.

En solution alcoolique, il possède une réaction fortement alcaline; tous les acides étendus le dissolvent facilement.

La solution alcoolique de ce dérivé nitré a donné à M. Hesse, par addition de bichlorure de platine, un précipité jaune d'un chloroplatinate très peu soluble dans l'eau froide.

Ce sel est hydraté; il perd son eau à 100° et, d'après l'analyse, il correspond à la formule prévue

$$[C^{19}H^{22}(AzO^2)^2Az^2O]^2PtCl^6H^2 + 3H^2O.$$

	Trouvé (Hesse).	Calculé.
Platine	15,81	15,77
Eau	4,29	4,36

La dinitrocinchonamine ne paraît pas détoner par le choc; projetée sur des charbons rouges, elle fuse en laissant un résidu charbonneux.

Action de la potasse fondante.

J'ai soumis à la distillation un mélange de potasse hydratée avec une certaine quantité de cinchonamine en poudre fine; il passe à la distillation, entraînée par l'eau, une petite proportion de matière goudronneuse rougeâtre qui possède l'odeur et les réactions des bases quinoléiques; on constate également la formation d'une notable quantité d'ammoniaque. Pour arriver à caractériser ce mélange de bases, et surtout pour les séparer les unes des autres, il faudrait évidemment pouvoir opérer sur plusieurs centaines de grammes de cinchonamine, ainsi que Greville Williams (1) l'a fait le premier pour la cinchonine, en décomposant 3^{kg} de cet alcaloïde par la potasse fondante.

(1) C. Greville Williams, *Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh*, t. XXI.

ACTION DES OXYDANTS.

Oxydation par le permanganate de potasse.

La cinchonamine s'oxyde bien à froid par le permanganate de potasse; elle diffère en ceci des hydrobases et notamment de l'hydrocinchonine dont elle est isomère.

L'oxydation est très régulière en employant les proportions de réactif indiquées par M. Skraup [1] pour l'oxydation de la cinchonine : 5^{gr} de cinchonamine, tenus en dissolution dans 50^{cc} d'eau acidulée par $2^{gr},25$ d'acide sulfurique, furent traités par 8^{gr} de permanganate de potasse dissous dans 160^{cc} d'eau. La solution oxydante fut ajoutée peu à peu, de manière à éviter toute élévation de température. On filtra ensuite pour éliminer l'hydrate de sesquioxyde de manganèse formé.

La liqueur filtrée fut soumise à la distillation; on constata alors qu'il passait avec la vapeur d'eau un acide volatil qui fut caractérisé comme acide formique par son action réductrice sur la solution de nitrate d'argent (dépôt noir d'argent divisé).

Le liquide de distillation neutralisé par le carbonate de baryte fournit, après filtration et évaporation, un sel de baryum soluble, qui cristallisa en longues aiguilles et qui fut analysé :

Sel de baryum séché à 100°......	$0^{gr}.099$
Carbonate de baryte............	$0^{gr},085$

En centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $Ba(CHO^2)^2$.
Baryum............	60,0	60,35

---

(1) SKRAUP, *Justus Liebig's Ann. der Chem.*, juin 1879.

L'acide formé est donc bien de l'acide formique et la réaction semble s'accomplir dans le même sens que pour les autres alcaloïdes des quinquinas, dont les principaux ont donné à M. Skraup le même dédoublement partiel en acide formique, sous l'influence de l'oxydation par le permanganate.

Le résidu non distillé dans l'opération précédente fut rendu alcalin par la potasse caustique et filtré pour éliminer un peu d'hydrate d'oxyde de manganèse, puis exactement neutralisé par l'acide sulfurique. On concentre ensuite les liquides et l'on sépare à plusieurs reprises le sulfate de potasse, qui cristallise; on achève de l'enlever en ajoutant deux volumes d'alcool concentré.

On chasse l'alcool par distillation, puis on évapore à sec. On obtient ainsi une masse sirupeuse très colorée, à odeur aromatique, de laquelle il n'a pas été possible de séparer la base cristallisable qui doit correspondre à la cinchoténine isolée par M. Skraup, dans ses expériences sur l'oxydation de la cinchonine par le permanganate, suivant la réaction

$$C^{19}H^{22}Az^{2}O + O^{4} = C^{18}H^{20}Az^{2}O^{3} + CH^{2}O^{2}.$$

Les petites quantités sur lesquelles il nous a fallu nous contenter d'opérer rendent les séparations très difficiles, pour ne pas dire impossibles; nous comptons reprendre cette question dès que nous disposerons d'une notable quantité de cinchonamine.

APPLICATION DE LA CINCHONAMINE AU DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE ET A LA RECHERCHE DES NITRATES.

L'étude des sels de cinchonamine, et en particulier celle du nitrate, m'a conduit à constater une très intéressante propriété de ce sel : son insolubilité dans l'eau acidulée par un acide énergique, tel que les acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique; or, comme le nitrate de cinchonamine,

formé par double décomposition saline, est toujours un sel très bien défini, se présentant constamment à l'état cristallin, quelle que soit la concentration des liqueurs où il a pris naissance, il était évident *a priori* qu'on pouvait en tirer parti pour la recherche de l'acide nitrique.

Ainsi, par exemple, quand on verse une petite quantité d'un sel de cinchonamine dissous dans l'eau acidulée, dans une solution contenant même une faible quantité d'un nitrate, on observe la précipitation, presque immédiate, d'une multitude de petits cristaux, visibles à l'œil nu, de nitrate de cinchonamine. Lorsque la proportion de nitrate est faible, la cristallisation devient microscopique; mais, quelles que soient les conditions, le précipité n'est jamais amorphe. On favorise beaucoup la formation du dépôt cristallin par l'agitation et surtout par le frottement des parois du vase à précipité : cette action mécanique agissant ici comme dans le cas bien connu de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

La sensibilité de la réaction peut être caractérisée par le fait qu'il se forme encore un précipité sensible, après quelques heures de repos, quand on ajoute quelques gouttes d'une solution légèrement acide d'un sel de cinchonamine dans une liqueur contenant seulement $\frac{1}{1000}$ de nitrate de potasse; il en résulte qu'on arrive ainsi à déceler environ un demi-millième d'acide nitrique.

J'ai publié, il y a quelque temps [1], en collaboration avec M. Padé, les résultats que nous avions obtenus en employant les sels de cinchonamine pour la recherche des nitrates, particulièrement pour celle de ces sels dans les tissus végétaux. Je citerai ici quelques-unes de nos expériences, d'abord la suivante, se rapportant au cas général de recherche dans une dissolution aqueuse contenant du

---

[1] ARNAUD et PADÉ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1488.

chlorate et du bichromate de potasse, du perchlorure de fer et une faible quantité d'un nitrate ; il suffit de l'addition de quelques gouttes d'une solution d'un sel de cinchonamine pour produire le précipité caractéristique de nitrate de cinchonamine.

Pour la recherche des nitrates dans les tissus végétaux, nos essais ont porté sur les plantes suivantes : Pariétaire (*Parietaria officinalis*), Bourrache (*Borrago officinalis*), Digitale pourprée (*Digitalis purpurea*), Ansérine des murs (*Chenopodium murale*), Ortie commune (*Urtica dioica*), plantes appartenant aux familles des Borraginées, Solanées, Urticées, Chenopodées, qui, comme on le sait, contiennent particulièrement des nitrates.

Nous nous sommes servis pour nos expériences de solutions de sulfate et de chlorhydrate de cinchonamine ; ces deux sels ont donné des résultats également satisfaisants, mais cependant nous donnons la préférence au chlorhydrate, moins soluble que le sulfate, afin d'éviter toute complication éventuelle pouvant résulter de l'action des chlorures, contenus dans les tissus végétaux, sur le sel de cinchonamine employé.

La solution dont nous nous sommes servis contenait $\frac{1}{250}$ de chlorhydrate et $\frac{4}{1000}$ d'acide chlorhydrique.

Nous avons immergé des coupes faites sur des tiges fraîches des diverses plantes énumérées plus haut dans cette solution, et après quelques minutes, nous les avons soumises à l'examen microscopique : on constatait alors que ces coupes se présentaient avec des cellules remplies de cristaux de nitrate de cinchonamine.

Si l'on fait des coupes longitudinales, on peut se rendre compte d'une façon générale de la distribution des nitrates dans la tige de la plante : la quantité constatée allait en croissant de l'axe à la périphérie.

Nous avons aussi employé un procédé peut-être moins sensible, mais qui donne des résultats assez curieux avec

les plantes riches en nitrates. Des morceaux de tiges, quelquefois même des tiges entières de Pariétaire, de Pommes de terre, d'Ortie commune, de Topinambours, ont été mis en contact avec la solution de chlorhydrate de cinchonamine; or, après deux ou trois jours d'immersion, les surfaces de ces tiges se recouvrent de nombreux cristaux que nous avons analysés et reconnus être formés de nitrate de cinchonamine : les nitrates contenus dans les cellules se diffusent et viennent produire cette cristallisation par double décomposition avec le sel de cinchonamine dissous dans la liqueur d'immersion.

On peut encore, en exprimant le suc de la plante, constater dans ce suc clarifié la présence des nitrates par ce même réactif.

J'ai recherché plus tard à rendre ce procédé d'analyse qualitative applicable au dosage rigoureux de l'acide nitrique par pesée ; on ne connaît pas, en effet, de procédé atteignant ce but, et il était intéressant d'arriver à un tel résultat, car on connaît aussi les difficultés qui se présentent pour évaluer exactement les nitrates dans les eaux naturelles, dans les plantes et dans bien d'autres cas.

On ne pouvait songer à employer l'eau acidulée comme milieu de précipitation pour le nitrate de cinchonamine. Il faut, en effet, recueillir ce sel, le sécher à étuve au moins à 100°. Or, en séchant ainsi, l'acide de l'eau acidulée se concentre et finit non seulement par attaquer le papier du filtre, mais aussi le nitrate de cinchonamine. Après bien des essais, j'ai obtenu d'excellents résultats en opérant de la manière suivante : le liquide contenant les nitrates est neutralisé par la soude s'il est acide, ou par l'acide sulfurique s'il est alcalin ; l'essentiel est d'obtenir une liqueur neutre. On élimine ensuite le chlore des chlorures, s'il y en a, par l'acétate d'argent, dont on enlève le léger excès ajouté par quelques gouttes de phosphate de soude. On évapore le liquide filtré presque à sec; on

filtre de nouveau si le liquide n'est pas absolument limpide, on acidule très légèrement par une goutte d'acide acétique étendu, puis on précipite cette liqueur bouillante par une dissolution chaude de sulfate de cinchonamine : immédiatement, le nitrate de cinchonamine se précipite à l'état cristallin. On laisse reposer pendant douze heures dans un endroit frais, on jette le précipité sur un filtre et on le lave avec une dissolution aqueuse de nitrate de cinchonamine, saturée à la température ambiante, enlevant ainsi l'excès de sulfate de cinchonamine.

Ce mode de lavage a pour but d'éviter de dissoudre aucune partie du précipité, si faible qu'elle puisse être ; car on sait, en effet, que l'eau pure employée dans les mêmes conditions dissoudrait environ $\frac{2}{1000}$ de son poids de nitrate de cinchonamine.

On doit ensuite terminer le lavage par une très petite quantité d'eau pure et froide. On sèche à 100° et l'on pèse le nitrate de cinchonamine ainsi obtenu parfaitement pur.

Le nitrate de cinchonamine a pour formule

$$C^{19}H^{24}Az^2O, AzO^3H \text{ [1]}.$$

Son équivalent élevé est avantageux pour le dosage de l'acide nitrique, comme on peut s'en rendre compte par les chiffres suivants : 359 de nitrate de cinchonamine équivalent à 54 d'acide nitrique, à 101 de nitrate de potasse et à 82 de nitrate de chaux.

Pour vérifier ce procédé, j'ai expérimenté d'abord avec un poids connu de nitrate de potasse en dissolution dans l'eau :

Premier essai. — $0^{gr},100$ de nitrate de potasse m'ont donné $0^{gr},354$ de nitrate de cinchonamine, d'où l'on déduit nitrate de potasse $0^{gr},099$.

---

[1] ARNAUD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 28 juillet 1884.

Second essai. — $0^{gr},104$ de nitrate de potasse m'ont donné $0^{gr},366$ de nitrate de cinchonamine, d'où l'on déduit $0^{gr},103$.

Passant ensuite aux applications, j'ai dosé l'acide nitrique contenu dans les eaux naturelles à l'état de nitrates, généralement à l'état de nitrate de chaux, et j'ai obtenu dans différents dosages des résultats parfaitement concordants.

Je citerai un exemple :

I. Une analyse de l'eau d'un puits du Jardin des Plantes.

Résidu sec à 160°, par litre $1^{gr},600$.

1^{lit} de cette eau a été évaporé à sec, le résidu repris par l'alcool à 40° centésimaux ; l'alcool a été chassé ensuite par l'évaporation au bain-marie ; la dissolution aqueuse résultant de ce traitement contient tous les nitrates, ainsi qu'une certaine quantité de chlorures ; il ne reste plus qu'à continuer l'analyse comme il est indiqué précédemment.

Premier dosage. — Nitrate de cinchonamine : obtenu $1^{gr},021$, d'où l'on déduit : nitrate, évalué en nitrate de chaux, par litre $0^{gr},232$.

Second dosage. — De la même eau ; effectué dans les mêmes conditions : nitrate de cinchonamine $1^{gr},032$, d'où l'on déduit : nitrate de chaux $0^{gr},235$.

II. Eau de Seine recueillie au pont d'Austerlitz.

Résidu sec à 160°, par litre $0^{gr},245$.

3^{lit} évaporés m'ont donné :

Nitrate de cinchonamine $0^{gr},093$, d'où l'on déduit : nitrate, évalué en nitrate de chaux, par litre $0^{gr},0071$.

Eau de Seine, recueillie le même jour au pont d'Auteuil.

Résidu sec à 160°, par litre $0^{gr},280$.

3^{lit} évaporés m'ont donné :

Nitrate de cinchonamine $0^{gr},089$, d'où l'on déduit : nitrate, évalué en nitrate de chaux, par litre $0^{gr},0068$.

Le dosage des nitrates contenus dans les plantes ne peut se faire qu'en modifiant légèrement le procédé indiqué ci-dessus : l'acétate d'argent ne pouvant servir ici pour l'élimination du chlore des chlorures ; car, étant réduit peu à peu par les matières organiques, il devient impos-

sible d'obtenir un liquide clair par filtration. Voici comment il convient d'opérer.

On épuise la plante, après trituration, par l'eau bouillante; on évapore à consistance d'extrait, puis on reprend par l'alcool à 40° centésimaux. On chasse l'alcool par évaporation au bain-marie, et, dans le liquide aqueux résultant de ce traitement, on élimine les chlorures par une petite quantité d'acétate neutre de plomb, dont on enlève le léger excès ajouté par quelques gouttes d'une dissolution de sulfate de soude.

Le liquide filtré contient les nitrates, il ne reste donc plus qu'à terminer l'analyse comme précédemment.

J'ai dosé par ce procédé les nitrates dans les plantes suivantes, qui proviennent toutes de l'École de Botanique du Muséum, dont la terre n'a reçu aucun engrais depuis plus de vingt-cinq ans.

I. *Pariétaire* (*Parietaria officinalis*).

Dans 1000 parties de tige en végétation :

Cendres	15,20
Acide nitrique	9,25

soit

Nitrate de potasse	9,25
Nitrate de chaux	6,54
	15,79

ou dans 1000 parties de tige sèche :

Cendres	89,30
Acide nitrique	54,33

La même plante, cueillie quinze jours après, a donné, comme quantité d'acide nitrique à l'état de nitrates contenus dans 1000 parties de tige humide : 9,50.

II. *Ortie* (*Urtica dioica*).

Dans 1000 parties de tige en végétation :

Cendres	16,94
Acide nitrique	5,22

soit

Nitrate de potasse	8,45
Nitrate de chaux	1,07
	9,52

ou dans 1000 parties de tige sèche :

Cendres	70,54
Acide nitrique	21,73

III. *Topinambour* (*Helianthus tuberosus*).

Dans 1000 parties de tige en végétation :

Cendres	10,80
Acide nitrique	6,03

soit

Nitrate de potasse	4,12
Nitrate de chaux	5,82
	9,94

ou dans 1000 parties de tige sèche :

Cendres	55,23
Acide nitrique	30,83

Le nitrate de cinchonamine obtenu dans ces différents dosages a été analysé de la manière suivante comme vérification : ce sel est dissous dans l'eau bouillante ; on ajoute à cette dissolution un léger excès d'eau de baryte, afin d'éliminer l'alcaloïde ; le liquide filtré contient du nitrate de baryte, qu'il est facile d'isoler en enlevant l'excès de baryte par un courant de gaz acide carbonique, après filtration ; on évapore à sec et l'on pèse ; les poids obtenus ont

toujours concordé avec les poids de nitrate de cinchonamine examinés.

Relativement à l'emploi de la cinchonamine comme réactif des nitrates, il y a lieu de citer ici le travail fort intéressant que M. Capus vient de publier (1), sous le titre : *Sur la répartition et la migration des nitrates dans les tissus de la plante.* Les bons résultats obtenus par M. Capus permettent d'espérer la généralisation de l'emploi de la cinchonamine pour les recherches micrographiques; d'autres chercheurs viendront après lui confirmer, nous en sommes persuadé, l'excellence du réactif auquel on ne peut reprocher que sa rareté relative actuelle.

ÉTUDE SUR LA PRODUCTION DE L'OZONE PAR LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES;

PAR M. E. BICHAT,
Professeur,

ET M. A. GUNTZ,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy.

I. Toutes les fois que l'on soumet l'oxygène à l'action d'une décharge disruptive, quelle que soit d'ailleurs sa forme, étincelle, aigrette ou effluve, il se transforme partiellement en ozone, en proportion plus ou moins grande suivant les conditions de l'expérience. Jusqu'à présent, on s'est attaché à modifier les appareils de manière à transformer le plus complètement possible en ozone une masse donnée d'oxygène, et l'on a étudié l'influence des diverses conditions, telles que la température, la pression, la pré-

(1) CAPUS, *Annales agronomiques*, t. XII, p. 24; 1886.

sence des gaz étrangers, qui peuvent influer sur la formation de ce composé.

Les conditions électriques de la formation de l'ozone ne sont pas encore bien connues et l'on n'est même pas bien fixé sur le point de savoir si les divers modes de décharges agissent soit comme phénomènes électriques proprement dits, soit plus simplement par l'élévation de température qu'elles provoquent dans l'oxygène qu'elles traversent.

II. Pour étudier les diverses circonstances qui influent sur la production de l'ozone sous l'action des décharges électriques, il nous a paru bon de nous placer tout d'abord dans des conditions telles que la production d'électricité pût être définie d'une façon précise. Or, dans les appareils employés aujourd'hui, que l'on a combinés de manière à obtenir le rendement en ozone le plus grand possible, les décharges actives se produisent par l'intermédiaire de deux diélectriques, dont l'un est l'oxygène et l'autre le verre. Si l'on supprime ce dernier, les mesures électriques deviennent plus faciles à effectuer et l'appareil se réduit à deux corps conducteurs entre lesquels circule un courant d'oxygène. Suivant la forme de ces conducteurs, on peut faire jaillir dans l'intervalle qui les sépare, soit des étincelles, soit des aigrettes, soit des effluves.

L'étincelle donne peu d'ozone; l'aigrette est un phénomène intermittent, difficile à préciser; l'effluve, au contraire, tout en produisant une proportion plus grande d'ozone, peut être établi dans des conditions toujours parfaitement définies. Aussi avons-nous employé tout d'abord ce dernier mode de décharge.

On obtient des effluves toutes les fois que l'ont met en présence d'un conducteur relié au sol un autre conducteur présentant en un ou plusieurs de ses points des rayons de courbure extrêmement petits, comme une pointe, un fil de très faible diamètre. Le fil présente sur la pointe cet avantage qu'on peut toujours le reproduire identique à lui-

même; aussi a-t-on employé tout d'abord un appareil d'où les effluves s'échappent d'un fil fin de platine de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre, tendu suivant l'axe d'un cylindre de platine de 4^{cm} de diamètre environ. Pour ne produire des effluves qu'à l'intérieur de ce cylindre et éviter ainsi les perturbations dans les mesures électriques, le fil fin de platine a une longueur beaucoup plus petite que celle du cylindre. Il est soudé à ses deux extrémités à des fils de platine de diamètre suffisant pour ne pas permettre la déperdition de l'électricité. Le système tout entier est fixé à l'intérieur d'un cylindre de verre fermé à ses deux extrémités. Latéralement, de côté et d'autre du cylindre, sont soudés deux tubes à robinet qui permettent de faire circuler dans l'appareil un courant gazeux dont on maintenait la vitesse constante.

Voici la disposition adoptée pour obtenir ce résultat : un grand flacon d'une quinzaine de litres de capacité renfermait le gaz à expérimenter. Un vase de Mariotte assurait le déplacement d'un volume constant de gaz par unité de temps.

Ce gazomètre était mis en communication : 1° avec un manomètre à eau; 2° avec une trompe aspirante par l'intermédiaire des tubes desséchants [1] et des appareils absorbants et à effluves. On réglait l'aspiration de la trompe au moyen d'un robinet, de manière à obtenir au manomètre une pression rigoureusement constante. Les appareils desséchants et les appareils absorbants étaient reliés à l'appareil à effluves soit au moyen de tubes de verre soudés entre eux, soit au moyen du mastic Golaz que l'ozone n'attaque pas sensiblement.

Pour absorber et doser l'ozone, nous avons employé le

---

[1] L'appareil desséchant se composait de quatre tubes en verre de 1^m de longueur, remplis : le premier de KOH humide; le deuxième de KOH fondu; les troisième et quatrième de P^2O^5.

procédé suivant : le gaz, au sortir de l'appareil à effluves, barbote dans 10^{cc} d'une solution titrée formée par un mélange d'arsénite de soude, d'iodure de potassium et d'un excès de bicarbonate de soude.

Nous appellerons *solution normale* la solution pouvant absorber 1^{mgr} par centimètre cube, et *solution décime* la solution dix fois plus étendue, dont 1^{cc} correspond à $\frac{1}{10}$ de milligramme d'ozone. L'ozone est absorbé instantanément; il ne reste qu'à titrer l'acide arsénieux restant en dissolution par une solution d'iode équivalente en présence de l'empois d'amidon. Une goutte ($= 0^{cc},05$ de la solution décime) suffit pour produire la coloration bleue.

On peut donc doser $\frac{1}{100}$ de milligramme avec la liqueur décime, $\frac{1}{10}$ de milligramme avec la solution normale.

Les choses étant ainsi disposées, on met en communication le fil fin de platine de l'appareil avec l'un des pôles d'une machine de Holtz et avec un électromètre absolu. Un trop-plein de M. Mascart permet d'obtenir sur le fil un potentiel constant pendant toute la durée des expériences. Enfin le cylindre de platine est relié au sol par l'intermédiaire d'un galvanomètre. On fait passer dans l'appareil à effluves ainsi constitué un courant d'oxygène avec une vitesse constante (1^{lit} en 13 minutes) et à la pression atmosphérique [1] pendant 25 minutes.

En mettant le fil en relation successivement avec le pôle positif et le pôle négatif de la machine de Holtz et en s'arrangeant de façon que le débit indiqué par le galvanomètre fût le même dans les deux cas, on a obtenu les deux résultats suivants (solution normale) :

---

(1) MM. Hautefeuille et Chappuis ont montré que la production d'ozone variait très peu avec la pression de l'oxygène, et c'est pourquoi nous avons opéré simplement à la pression atmosphérique du jour de l'expérience.

	Effluve positif.		Effluve négatif.	
Débit.	Potentiel C. G. S.	Ozone produit (moy. de 5 exp.).	Potentiel C. G. S.	Ozone produit (moy. de 5 exp.).
20	V = 14,6	$0^{mm},2$	V = 12,6	$2^{mm},05$

On voit que pour obtenir le même débit le potentiel doit être beaucoup plus élevé dans le cas où l'électrisation du fil est positive; malgré cela *l'effluve négatif, pour un même débit, fournit une quantité d'ozone dix fois plus grande que l'effluve positif.*

On obtient des résultats analogues en remplaçant le fil par une pointe de platine disposée en face d'un disque du même métal dans l'intérieur d'un vase en verre complètement clos. La pointe était disposée suivant l'axe du tube amenant l'oxygène; elle était reliée successivement avec l'un ou l'autre des pôles de la machine de Holtz. Le disque communiquait avec le sol, et un galvanomètre était placé sur le circuit. Dans l'une des expériences faites, on a obtenu pour un même débit $0^{mgr},8$ d'ozone quand la pointe était électrisée positivement, et $1^{mgr},15$ quand la pointe était reliée au pôle négatif. Dans le premier cas, le potentiel était 18,8, et, dans le second, 16,7 unités C. G. S.

D'ailleurs, la différence de production d'ozone par l'effluve négatif ou par l'effluve positif dépend de la distance de la pointe électrisée au disque. Plus cette distance est grande, plus grande aussi est la différence entre les poids d'ozone obtenus. Pour de très petites distances, quelques millimètres, les quantités d'ozone produites sont sensiblement égales. Si la distance augmente, les proportions d'ozone obtenues avec les deux signes diffèrent, et la différence commence à devenir très nette quand on atteint une différence de potentiel voisine de 20 unités C.G.S.

Si l'on admet que la production d'ozone est due à une élévation de température produite par le passage de

l'électricité, cette différence peut s'expliquer. L'effluve négatif est en effet plus brillant et, par suite, plus chaud que l'effluve positif. M. Semmola [1] a montré du reste que, si l'on constitue une pointe par une pince thermo-électrique, cette pointe s'échauffe plus quand elle laisse échapper dans l'air de l'électricité négative que lorsqu'elle est le siège d'effluves positifs.

Si la formation de l'ozone était due, non à une élévation de température, mais au passage de l'électricité à travers l'oxygène, on devrait s'attendre à trouver une relation entre la proportion d'ozone formé et la quantité d'électricité qui passe. L'expérience montre qu'il n'en est rien. La proportion d'ozone varie avec le signe; elle augmente avec le débit mesuré au galvanomètre, elle augmente avec le potentiel; mais il n'y a aucune relation simple entre ces divers éléments, la loi de Faraday n'est pas applicable.

III. Les mesures faites dans les diverses expériences permettent de calculer, d'une part, l'énergie électrique, d'autre part, la quantité de chaleur qui correspond aux poids d'ozone produits et, par suite, d'évaluer le rendement utile. On peut aller plus loin et, comme vérification, mesurer directement la chaleur cédée à l'oxygène par le passage de l'effluve.

Pour obtenir ce résultat, on dispose au centre d'une bouteille en platine une pointe isolée faite du même métal et l'on plonge le tout dans l'eau du calorimètre de M. Berthelot. Deux tubes permettent de faire circuler un courant d'oxygène dans l'appareil, et les précautions ordinaires sont prises pour que le gaz puisse prendre la température du calorimètre avant de se rendre au dehors. Le potentiel de la pointe est évalué au moyen d'un élec-

---

(1) Semmola, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. CV, p. 570.

tromètre absolu; le débit est mesuré en plaçant un galvanomètre sur le circuit. Le calcul de trois expériences très concordantes montre que, l'énergie électrique mise en jeu, exprimée en petites calories, étant de $169^{cal},95$, la portion de chaleur utilisée par la production de l'ozone est seulement $0^{cal},64$. L'échauffement du calorimètre, trouvé expérimentalement, correspond à $169^{cal},3$. La concordance entre les indications fournies par le calorimètre et le calcul de l'énergie basé sur les observations simultanées de l'électromètre et du galvanomètre est aussi parfaite que possible. Ces expériences montrent en même temps que le rapport entre la quantité de chaleur absorbée par la production de l'ozone et l'énergie mise en jeu est extrêmement faible. Il est inférieur à $\frac{1}{250}$.

La faible valeur de ce rendement montre que les appareils utilisés pour réaliser les expériences qui viennent d'être décrites doivent être rejetés si l'on se propose simplement d'obtenir de grandes quantités d'ozone. Depuis longtemps, l'expérience avait conduit, en effet, à remplacer ces appareils simples par d'autres plus complexes, où l'on produit entre deux surfaces vitreuses parallèles et très voisines un très grand nombre d'étincelles très rapprochées l'une de l'autre et constituant par leur ensemble le phénomène connu sous le nom de *pluie de feu*. Parmi ces appareils, celui qui fournit les meilleurs résultats et qui est universellement employé aujourd'hui est celui de Siemens, sous la forme que lui a donnée M. Berthelot. Nous nous sommes proposé d'étudier les conditions électriques de la formation de l'ozone dans cet appareil.

IV. Si l'on examine, dans l'obscurité, un tube à ozone de M. Berthelot, relié à un excitateur et à une machine de Holtz, on constate qu'il s'illumine toutes les fois qu'une étincelle éclate, mais que l'illumination est plus ou moins vive quand on fait varier la résistance placée sur le circuit. Si l'on augmente la résistance, les lueurs deviennent

de moins en moins visibles et, si l'on détermine en même temps le poids d'ozone formé dans les mêmes circonstances, on trouve que, pour une même distance explosive, ce poids diminue à mesure que la résistance augmente.

Ainsi, avec une résistance formée par des conducteurs métalliques de grand diamètre, on obtient (solution décime) $0^{mgr},15$ d'ozone pour un potentiel de 37,3 (C.G.S.) et 85 étincelles. Dans les mêmes conditions, le poids d'ozone est de $0^{mgr},02$ si, sur le circuit, on interpose une corde mouillée; il est donc huit fois plus petit. Si la résistance devenait de plus en plus grande, les lueurs deviendraient de plus en plus faibles et le poids d'oxygène transformé en ozone deviendrait également de plus en plus petit. A la limite, quand les lueurs disparaissent, il n'y a sensiblement plus d'ozone. Ainsi, en maintenant à une différence de potentiel constante et égale à 60 unités C.G.S., pendant plus de vingt minutes, les deux armatures de l'appareil Berthelot, on ne constate la production que de $0^{mgr},01$ d'ozone, c'est-à-dire sensiblement 0 dans les limites d'erreurs expérimentales. Ces expériences montrent que la formation de l'ozone est intimement liée à la production dans l'oxygène de décharges électriques qui rendent cet oxygène lumineux. Ces décharges lumineuses produisent une élévation considérable de température et l'oxygène se trouve placé dans des conditions analogues à celles que l'on obtient avec le tube chaud froid de Henri Sainte-Claire Deville. MM. Troost et Hautefeuille ont montré, en effet, qu'en employant cet ingénieux appareil on pouvait obtenir de l'ozone sans faire intervenir l'électricité en aucune façon.

Les expériences suivantes viennent à l'appui de cette manière de voir. On relie un appareil de Berthelot à une machine de Holtz et à un excitateur. Si l'on fait varier la distance des boules de ce dernier appareil et que l'on re-

garde le tube à ozone dans l'obscurité, on constate que, dans les conditions où nous étions placés, le tube ne commence à devenir lumineux que si la distance explosive dépasse $0^{cm},175$; on constate en même temps qu'il ne se produit pas d'ozone tant que les décharges ne sont pas visibles dans l'appareil. Ainsi, en faisant passer pendant plus de deux heures de l'oxygène dans l'appareil de Berthelot, dont les armatures sont reliées à un excitateur entre les boules duquel éclatent d'une façon continue des étincelles de 1^{mm} et de $1^{mm},5$, dans deux expériences successives on ne constate pas trace d'ozone, c'est-à-dire que la quantité d'ozone produite est plus petite que $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Chaque décharge débite une quantité d'électricité égale à CV, V désignant la différeuce de potentiel et C la capacité de l'appareil. Si le poids d'ozone formé dépendait du débit, comme le veut la loi de Faraday, il en résulterait que le poids serait proportionnel à V. Le Tableau suivant, contenant le résultat de quelques expériences, montre qu'il n'en est rien :

Distance explosive.	Potentiel (C.G.S.).	Ozone produit par une étincelle exprimé en $\frac{1}{100000}$ de milligramme.
cm 3	38,2	115
6	64,9	186
9	81,6	279
12	91,3	354
18	101,8	541

Il est probable que, si l'on pouvait recueillir tout l'ozone sans qu'une partie fût décomposée, la quantité d'ozone varierait comme l'énergie, c'est-à-dire serait proportionnelle à V^2, l'expérience nous ayant montré, comme nous le verrons plus tard, qu'à -20° le rendement en ozone de l'appareil de M. Berthelot est voisin de l'unité.

Ces expériences prouvent que la production de l'ozone n'est pas due à la polarisation du diélectrique oxygène ni à l'état de déformation qui l'accompagne.

Il est aisé de se rendre compte de la nécessité d'obtenir une distance explosive au moins égale à $0^{cm},175$ pour que, dans l'appareil de M. Berthelot, les phénomènes lumineux qui accompagnent la décharge et la production concomitante de l'ozone commencent à se manifester. On sait, en effet, que, pour qu'une décharge disruptive éclate entre deux conducteurs, il faut qu'il existe entre les deux conducteurs une différence de potentiel déterminée, qui dépend de la nature du diélectrique; or, dans l'appareil de M. Berthelot, les surfaces entre lesquelles éclate l'étincelle sont constituées par du verre. Admettons que, pour qu'une décharge éclate entre deux points en regard de ces deux surfaces vitreuses, la différence de potentiel soit la même que s'ils appartenaient à deux conducteurs. Soient V cette différence de potentiel, V_1 la différence de potentiel entre les deux armatures, e l'épaisseur du verre qui correspond à une épaisseur d'oxygène $\frac{e}{k}$, k étant le pouvoir inducteur spécifique du verre, e_1 l'épaisseur de la couche d'oxygène, l'épaisseur totale du condensateur sera

$$e_1 + \frac{e}{k} = e_2,$$

et l'on aura

$$\frac{V_1}{e_2} = \frac{V}{e_1},$$

d'où

$$(1) \qquad V_1 = \frac{e_1 + \frac{e}{k}}{e_1} V.$$

La différence de potentiel V nécessaire pour qu'une étincelle éclate entre deux conducteurs séparés par un

intervalle donné e peut être déterminée par l'expérience directe. M. Baille a donné récemment des valeurs de V qui correspondent à diverses formes d'électrodes et à diverses distances explosives lorsque les étincelles se produisent dans l'air. Or, l'expérience nous a montré que les nombres trouvés pour l'air diffèrent très peu de ceux que l'on obtiendrait pour l'oxygène ou pour l'azote. Si l'on relie en effet un excitateur placé dans un récipient métallique que l'on peut remplir de gaz différents aux pôles d'une machine de Holtz tournant d'une manière uniforme, on constate que le nombre des étincelles dans l'unité de temps reste sensiblement le même, que le récipient soit rempli d'air, d'oxygène ou d'azote. Nous pouvons donc prendre pour l'oxygène les nombres fournis par M. Baille dans le cas de l'air. D'autre part, le pouvoir inducteur spécifique du verre est connu et les épaisseurs e et e_1 peuvent être mesurées. On pourra donc calculer la valeur de V_1 et chercher dans les Tables de M. Baille la distance explosive correspondante. Le calcul ainsi conduit donne, pour le tube à ozone que nous avons employé, le nombre $1^{mm},75$, en admettant que le pouvoir inducteur du verre soit égal à 6. C'est le nombre trouvé également par l'expérience directe.

Nous avons vérifié d'ailleurs l'exactitude de la relation (1) de la manière suivante. Deux grandes lames de verre sont disposées horizontalement et séparées l'une de l'autre par quatre cales en ébonite de la même épaisseur. Au milieu de ces lames de verre et sur les faces qui ne sont point en regard, on a collé deux feuilles d'étain ; on a réalisé en somme l'appareil utilisé ordinairement dans les Cours pour montrer la *pluie de feu*. On relie alors les deux feuilles d'étain à un excitateur muni d'une vis micrométrique, et l'excitateur lui-même est mis en communication avec les deux pôles d'une machine de Holtz. Le tout étant placé dans l'obscurité, on sépare peu à peu les

pôles de l'excitateur jusqu'au moment où la pluie de feu commence à apparaître. On mesure alors la distance entre les deux boules et l'on en déduit la valeur de la différence de potentiel V_1 correspondante. Cette même valeur V_1 peut être calculée au moyen de la formule [1]. En faisant varier successivement l'épaisseur des lames de verre et l'épaisseur de la couche d'air interposée, on a trouvé toujours un accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience. Cette méthode de la pluie de feu pourrait être employée avec succès pour déterminer le pouvoir inducteur spécifique; l'équation (1) donne, en effet,

$$k = \frac{V}{V_1 - V}\,\frac{e}{e_1}.$$

Quelques expériences faites en remplaçant dans l'appareil à pluie de feu les lames de verre par les lames d'ébonite, de paraffine ou de soufre, nous ont fourni pour k des nombres du même ordre de grandeur que ceux qui ont été donnés par divers physiciens. On pourrait aussi étudier de cette façon le pouvoir inducteur spécifique des gaz, et l'on apporterait une plus grande rigueur dans les expériences en changeant de signe, dans deux décharges successives, la charge des armatures de l'appareil à pluie de feu.

V. En utilisant l'appareil simple (pointe et disque), nous avons démontré que son rendement est extrêmement petit; il n'en est plus de même pour l'appareil de M. Berthelot. En faisant communiquer les armatures du tube de M. Berthelot avec un excitateur dont les boules sont à une distance connue l'une de l'autre, on peut en déduire la différence de potentiel V qui correspond à chaque décharge. Si, d'autre part, on connaissait la capacité électrique du tube à ozone, on pourrait calculer l'énergie mise en jeu. Pour obtenir cette capacité, nous avons construit un condensateur formé de deux cylindres con-

centriques, dont l'un est fixe et l'autre mobile parallèlement à l'axe commun. On réalise ainsi un condensateur de capacité variable, à volonté, de quantités connues. Supposons, en effet, que dans l'une des positions relatives des deux cylindres la capacité du condensateur qu'ils forment soit x; si l'on enfonce l'un des cylindres dans l'autre d'une longueur a, la capacité augmentera de la valeur de la capacité d'un condensateur cylindrique indéfini de longueur a, c'est-à-dire de $\frac{1}{2}\frac{a}{L\frac{R}{r}}$, en désignant par R et r les rayons des deux cylindres.

Cela étant, on compare la capacité x du condensateur cylindrique à la capacité y de l'appareil de M. Berthelot. On trouve que ce rapport a une certaine valeur m

$$\frac{x}{y} = m. \tag{2}$$

On augmente la capacité d'une quantité connue $C = \frac{1}{2}\frac{a}{L\frac{R}{r}}$ et, si on la compare de nouveau à la capacité du tube de M. Berthelot, on trouve

$$\frac{x + C}{y} = n. \tag{3}$$

Les deux équations (2) et (3) permettent de déterminer x et y. Nous avons trouvé ainsi que la capacité du tube de M. Berthelot qui nous a servi est de $0^{m},37$. La différence de potentiel V correspondait à une distance explosive de 9^{mm}.

Les Tables de M. Baille donnent

$$V^2 = 6658,5.$$

L'énergie mise en jeu dans chaque décharge était donc

$$\frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2} \times 37 \times 6658,5 = 123182 \text{ ergs},$$

ce qui correspond à

$$\frac{123182}{425 \times 10^5} = 0,00289 \text{ petites calories.}$$

On fit passer mille décharges ainsi définies dans un tube de M. Berthelot, que l'on maintenait à une température de — 200 pour obtenir le rendement le plus grand possible en ozone. Pour la même raison, le courant d'oxygène était très rapide pour soustraire autant que possible l'ozone formé à l'action destructive des étincelles suivantes.

Dans deux expériences, on a obtenu successivement $4^{mgr},5$, $4^{mgr},8$ d'ozone. Or, la production de 24^{gr} d'ozone exige une absorption de chaleur de 14,8 grandes calories. Donc $4^{mgr},5$ d'ozone correspondent à une absorption de 2,70 petites calories, et $4^{mgr},8$ d'ozone à une absorption de 2,88 petites calories. Par conséquent, le rendement à — 20 est compris entre $\frac{270}{289}$ et $\frac{288}{289}$, c'est-à-dire peut être considéré comme égal à l'unité.

L'appareil de M. Berthelot employé à basse température constitue un excellent appareil de transformation de l'oxygène en ozone. Ce résultat pouvait se prévoir en admettant que l'énergie électrique n'agit que par la température développée. En effet, l'électricité passe sous forme d'une multitude de traits lumineux entourés par une gaine d'oxygène, qui constituent en un mot une série de tubes chaud et froid. Si le courant gazeux est suffisamment rapide ou les étincelles suffisamment espacées pour qu'une même masse de gaz ne subisse pas deux fois l'influence de l'étincelle, on peut admettre que l'on obtiendra dans les tubes absorbants la totalité de l'ozone transformé.

SUR LE POIDS MOLÉCULAIRE DU CHLORURE D'ALUMINIUM;

PAR MM. L.-F. NILSON ET OTTO PETTERSSON.

Dans un travail antérieur (¹), nous avons déterminé la densité de vapeur du chlorure d'aluminium entre le point d'ébullition du soufre et 1260° C., selon le principe de Dulong. Les résultats de ces déterminations peuvent se résumer de la manière suivante :

1° Le chlorure d'aluminium n'atteint l'état gazeux parfait qu'à plusieurs centaines de degrés au-dessus de son point d'ébullition et présente alors la densité de vapeur $\sigma = 4,55$, qui correspond parfaitement à la valeur théorique $\sigma = 4,60$, que l'on calcule de la formule $Al Cl^3$.

2° Cette densité de vapeur se maintient constante entre 800° et 1000° C., comme le prouvent les valeurs suivantes que nous avons obtenues :

$\sigma = 4,54$ à 835° C.,
$\sigma = 4,56$ à 943° C.

3° Aux températures encore plus élevées, il se présente une faible décroissance; on le voit par les nombres suivants :

$\sigma = 4,27$ à 1117° C.,
$\sigma = 4,25$ à 1244° C.,
$\sigma = 4,28$ à 1260° C.

Cette décroissance ne nous permet pas de conclure sans réserve que la molécule $Al Cl^3$ s'est décomposée par la chaleur en un chlorure inférieur et en chlore libre. Nous avons observé, en effet, que les parois du cylindre et de la petite capsule de platine, dans lesquels l'échauffe-

(¹) *Oefversigt af k. Swenska Wetenskaps Akad. foerhandl*, 1887, n° 8. — *Zeitschr. f. phys. Ch.*, I, 459; 1887.

ment s'opérait, ont été attaquées par la vapeur du chlorure à ces températures élevées. En lavant les vases de platine avec de l'eau, on a trouvé une petite quantité d'une poudre foncée qui contenait de l'aluminium et du platine. En outre, l'existence d'un dichlorure d'aluminium $AlCl^2$ ne nous semble que peu vraisemblable, après avoir cherché en vain à le préparer par l'échauffement de l'aluminium métallique et du trichlorure dans des tubes scellés ([1]).

4° Aux températures au-dessous de 800° C., le chlorure d'aluminium est soumis à une condensation successive qui se manifeste par l'augmentation du poids spécifique avec l'abaissement de la température. A l'aide du procédé Dulong, nous avons été en état de suivre cette décroissance de la densité de vapeur jusqu'au point d'ébullition du soufre à 440° C., où nous avons trouvé $\sigma = 7,79$.

Ces faits nous amenèrent à conclure que le chlorure d'aluminium à l'état gazeux parfait consiste en molécules de la composition $AlCl^3$, et que, par conséquent, l'aluminium est un élément trivalent. Quoique nous ayons constaté un abaissement de la densité de vapeur avec l'abaissement de la température, nous avons regardé comme peu probable que le chlorure, dans un intervalle quelconque de température, pût prendre un état gazeux caractérisé par le poids spécifique $\sigma = 9,20$ et la formule moléculaire Al^2Cl^6.

Depuis lors, nos études sur les propriétés des chlorures des autres éléments du troisième groupe : $InCl$, $InCl^2$, $InCl^3$; $GaCl^2$, $GaCl^3$, ainsi que celles du chlorure de chrome $CrCl^3$ [les résultats en sont publiés dans un Mémoire ultérieur ([2])] ont corroboré et amplifié les conclu-

([1]) *Bihang till k. svenska Wetenskaps Akad. handl.* 14, II, n° 6; 1888. — *Zeitschr. f. phys. Ch.*, 2, 657. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XV, p. 545. — *Journ. of the chem. Soc.*, 53, 814.

([2]) *Ibid.*

sions précédentes qui ont trait au chlorure d'aluminium. Si la question de la valence de l'aluminium et de la densité de vapeur de ses composés volatils n'avait pas été remise en avant, l'année dernière, par de nombreux travaux en France et en Allemagne [1], nous ne serions pas revenus sur ce sujet, et c'est en particulier le Mémoire de MM. Friedel et Crafts qui nous a amenés à faire les recherches dont nous donnons ici les résultats.

Dans une série d'expériences, ces célèbres savants ont déterminé la densité de vapeur du chlorure d'aluminium, d'après le principe de Dumas, et ont trouvé $\sigma = 9,69 - 8,31$ aux températures comprises entre 218° et 433° C. Leurs conclusions peuvent, nous semble-t-il, se formuler de la manière suivante :

1° La densité du chlorure dans cet intervalle est constante et correspond à la composition Al^2Cl^6, $\sigma = 9,20$, qui, par conséquent, est la vraie formule moléculaire de cette combinaison.

2° Les déterminations de la densité de vapeur selon le principe Dulong ne méritent pas la même confiance que celles qui sont faites suivant le principe de Dumas, la vapeur se dégageant au premier cas dans l'atmosphère d'un gaz indifférent, qui se comporte comme le vide vis-à-vis de la vapeur. Les déterminations de la densité de vapeur sous pression diminuée donnant des valeurs plus basses que sous la pression normale, nos déterminations, selon le principe de Dulong, nous ont nécessairement fourni des valeurs trop basses.

En un point, notre expérience répond à l'opinion des

---

(1) L. Roux et E. Louise, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CVI, p. 73, 602. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. L, p. 497; 1888. — Ed. Grünewald und V. Meyer, *Berl. Ber.*, 21, 701; 1888. — C. Friedel et J.-M. Crafts, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1764; 1888. — A. Combes, *Bull. de la Soc. chim.*, 51, 343; 1889. — F. Quincke, *Zeitschr. f. phys. Ch.*, 3, 164; 1889.

deux expérimentateurs français, savoir que les déterminations d'après les deux principes doivent offrir dans certaines conditions des différences considérables et que, dans ce cas, celles qui sont faites d'après la méthode Dumas doivent seules être regardées comme exactes.

Or, il existe pour chaque substance volatilisable certains intervalles de température, que nous désignerons ici comme les *espaces de dissociation du gaz,* caractérisés par ce fait que la densité de vapeur n'est pas constante, mais diminue avec l'accroissement de la température. D'après les recherches de Cahours, Bineau, A. Naumann, Hortsmann, etc., nous savons que, dans les limites de ces espaces, la vapeur n'est pas indépendante de la pression : la densité de vapeur y est une fonction de la pression. Pour ces intervalles de température, MM. Friedel et Crafts remarquent avec raison que, seule, la méthode de Dumas indique la vraie densité de vapeur, et que le procédé de Dulong donne toujours des valeurs inférieures, à la même température et sous la même pression. Au cours de cette étude, nous aurons l'occasion d'en faire voir un exemple éclatant.

Dès que l'on a atteint la limite de température au-dessus de laquelle la densité de vapeur se maintient constante, on obtient exactement les mêmes résultats, suivant notre expérience, soit qu'on opère d'après Dulong, soit qu'on opère d'après Dumas. Les différences éventuelles ne dépendent que de la disposition des appareils ou d'un manque d'exactitude dans l'observation. Théoriquement, il est clair que la vapeur se trouve à l'état gazeux parfait à partir du moment où son poids spécifique devient indépendant de la température. Mais le poids spécifique d'un gaz parfait est aussi indépendant de la pression et il est absolument égal, pour la détermination de la valeur σ, que le gaz, d'après le principe de Dumas, remplisse parfai-

tement le vase, ou que, suivant Dulong, il s'y répande dans un gaz indifférent. On ne peut déduire la grandeur moléculaire d'une substance que d'expériences faites dans les limites de température où la substance se trouve à l'état gazeux vrai ; car, on le sait, la loi d'Avogadro n'est applicable qu'à cette condition. Dans cet état de choses, les deux méthodes donnent des résultats identiques. Il n'est donc pas juste, comme l'ont fait MM. Friedel et Crafts, de donner la préférence à l'un des principes, à l'exclusion de l'autre, quand il s'agit de fixer la composition chimique des combinaisons volatiles. En effet, ces méthodes méritent toutes les deux la même confiance, pourvu que l'on exécute comme il faut les expériences et qu'on ne calcule la formule moléculaire que d'après les expériences où la densité de vapeur se maintient constante. Toutes les autres expériences appartiennent à l'espace de dissociation de la vapeur et, quoique très intéressantes pour la connaissance de l'état physique de la substance, elles sont absolument sans valeur pour la fixation de la formule moléculaire.

Le principe de Dumas convient assurément mieux que celui de Dulong à l'étude de l'espace de dissociation, parce qu'il permet de trouver exactement la valeur de la densité de vapeur correspondant à une certaine température et à une certaine pression. Le procédé de Dulong marque bien avec la même précision que la vapeur se trouve en dissociation ; mais, la pression intérieure ou partielle du gaz étant plus basse que l'extérieure, on ne trouve pas par l'expérience quelle densité de vapeur correspond à la pression extérieure connue : on n'obtient qu'une valeur inférieure correspondant à la densité de vapeur à une pression qu'on ne peut pas déterminer exactement. Cet incontestable avantage du procédé Dumas est compensé par un inconvénient, c'est qu'il n'est pas possible d'en faire usage aux températures élevées, du moins sans perdre considéra-

blement en exactitude. Cela est dû à deux circonstances. D'abord les températures élevées chassent de l'appareil tellement de gaz que le poids de son contenu gazeux est extrêmement petit comparativement au poids du vase lui-même; de plus, les vapeurs dans lesquelles on chauffe le vase d'expérience pour atteindre les températures constantes en attaquent la surface extérieure au-dessus de 500° C. C'est le cas, suivant notre expérience, pour ce qui concerne les vases de verre dans la vapeur de sulfure phosphorique, bouillant à 518° C., et du chlorure stanneux à 606° C. Le sulfure phosphorique, en soi, ne semble assurément pas attaquer le verre; mais, une partie de la combinaison s'oxydant inévitablement pendant l'expérience en acides phosphorique et sulfureux, on voit qu'une corrosion du vase d'expérience peut facilement se produire; la vapeur du chlorure stanneux attaque aussi très sensiblement les parois d'un vase de verre que l'on y chauffe. D'autre part, le procédé de Dulong ne s'emploie avec succès qu'aux températures fort au-dessus du point d'ébullition de la substance. On le voit, les deux méthodes se complètent mutuellement, et il n'est possible d'étudier une combinaison volatile d'une manière complète qu'en employant l'une et l'autre, à partir du point d'ébullition jusqu'aux températures les plus élevées qu'on puisse produire.

Après avoir modifié le procédé de Dumas, ainsi que celui de Dulong, en ce sens qu'aux expériences normales les défauts ne s'élèvent qu'à 1 pour 100 de la valeur à déterminer, exactitude qu'on a été loin d'atteindre jusqu'ici, nous avons cru qu'il vaudrait la peine de décider, par une étude approfondie, la question de l'état du chlorure d'aluminium et de fixer le poids moléculaire de cette combinaison.

Notre Travail se divisera donc naturellement en deux Parties.

I.

ÉTUDE DE LA VAPEUR DU CHLORURE D'ALUMINIUM A L'AIDE DU PROCÉDÉ DULONG.

Nous avons constaté, dans une recherche précédente [1], que le chlorure d'aluminium se trouve à l'état de dissociation aux températures inférieures à 800° C., sa vapeur n'atteignant l'état gazeux normal qu'à 835° C., où $\sigma = 4,55$ et la grandeur moléculaire $AlCl^3 = 133$, pour être soumise à une décomposition légère aux températures plus élevées que 1000° C., décomposition qui est peut-être spontanée, mais plus probablement le résultat d'une action chimique du chlorure d'aluminium sur le platine.

Cette fois, nous avons attaché une importance particulière à l'étude des deux états de dissociation de la vapeur du chlorure et nous avons varié les circonstances d'expérience, autant que possible, en employant, d'un côté, des vases de verre et de porcelaine au lieu de platine, et, de l'autre, un procédé d'échauffement par lequel nous étions en état d'étendre nos recherches jusqu'aux températures les plus élevées qu'on ait pu produire jusqu'ici. Comme nous avons trouvé ce procédé très applicable et que M. V. Meyer [2] l'a récemment employé avec succès pour ses expériences, nous croyons qu'il ne sera pas sans intérêt d'en donner ici une courte description.

Nous avons décrit, dans des Mémoires déjà cités, le mode de préparation des chlorures métalliques que nous employons dans nos expériences; la disposition, en général, dont nous nous servons pour fixer la densité de vapeur et,

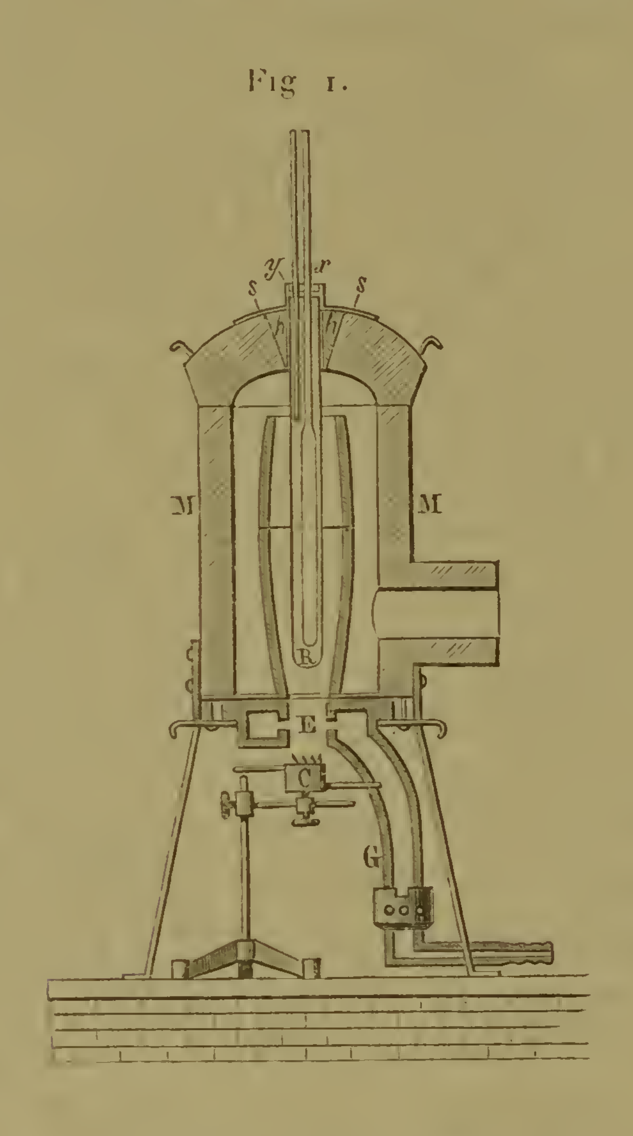
---

(1) *Oefversigt af k. Swenska Wetenskaps Akad. foerhandl,* 1887, n° 8. — *Zeitschr. f. phys. Ch.*, I, 459; 1887.

(2) *Berl. Ber.*, 22, 725; 1889.

en particulier, pour déterminer en même temps la température de l'expérience. L'innovation qui ressort du dessin (*fig.* 1) ne concerne cette fois que la disposition d'échauffement dans le fourneau Perrot M, fabriqué par Muencke, à Berlin, et muni d'un bec de gaz G et d'un moufle interne d'argile réfractaire. Dans le trou du

Fig. 1.



couvercle de ce fourneau, nous plaçons un tampon conique *h*, d'argile réfractaire, muni d'une perforation de 55^{mm} de diamètre. On adapte au couvercle du fourneau un disque de carton d'asbeste qui présente au milieu une ouverture de 50^{mm} de diamètre pour recevoir le tube protecteur R. Ce tube R, en porcelaine de Bayeux, est fermé en bas, ouvert en haut; il a une longueur de 380^{mm} et un diamètre de 42^{mm} à l'intérieur et 48^{mm} à

l'extérieur; en haut, il est muni d'un anneau y en carton d'asbeste, 30^{mm} de largeur sur 5^{mm} d'épaisseur, bien serré au moyen d'un fil de cuivre. Ainsi, le tube peut être suspendu librement dans le fourneau par l'ouverture du disque d'asbeste, qui est posé sur son couvercle. Pendant l'expérience, l'ouverture du tube protecteur R est fermée par un couvercle x bien adapté, en carton d'asbeste, ne laissant passage qu'à la tige et au compensateur de l'appareil. Cette disposition, ainsi qu'un anneau de fil de platine à trois pointes saillantes à la partie inférieure du réservoir, a pour but d'empêcher l'appareil de toucher le tube protecteur incandescent.

Nous avons supprimé depuis longtemps le tube en porcelaine de Berlin, ouvert aux deux bouts, que nous avions employé autrefois suivant l'exemple de MM. V. Meyer et Züblin [1], surtout parce qu'il ne nous permettait pas de produire des températures fort élevées. La disposition nouvelle nous présente des avantages essentiels. Tout d'abord, le fourneau même et le bain d'air en porcelaine, où l'appareil est suspendu librement pendant l'expérience, sont si bien fermés en haut par les couvercles en asbeste, que les parties de l'appareil s'élevant de quelques centimètres au-dessus du fourneau sont à peine plus chaudes que l'air dans la chambre d'expérience, même en opérant aux températures les plus hautes qu'on puisse produire; de plus, ce qui est encore d'une plus haute importance, la chaleur de l'intérieur du fourneau peut s'élever bien plus qu'auparavant. Le tirage du fourneau en soi augmente déjà fortement par le fait que l'ouverture, par laquelle entrent le gaz et l'air, est parfaitement libre; on peut, par conséquent, placer au-dessous un chalumeau à soufflet, alimenté avec du gaz d'éclairage et de l'air à 2^{atm} [nous employons un chalumeau à 16 becs de Rohr-

(1) *Berl. Ber.*, 12, 2294; 1879.

beck et Luhme ([1]), à Berlin], puisque le fourneau peut ainsi recevoir beaucoup plus de gaz et d'air. En choisissant le moufle interne de dimensions convenables, en réglant comme il faut la quantité d'air soufflé et en donnant au chalumeau la position où l'effet est le plus grand possible, on pourra aisément atteindre une chaleur où l'intérieur du fourneau rayonnera bientôt d'une incandescence si intense que l'œil en sera presque ébloui et ne pourra plus distinguer les parties différentes incandescentes dans le fourneau, si on en observe l'image dans un miroir placé au-dessous. D'après le procédé nouveau que nous venons de décrire, M. V. Meyer ([2]) a atteint déjà une chaleur de 1730° C., tandis qu'auparavant il ne pouvait produire que 1400° C. au maximum dans le fourneau Perrot.

Pour chauffer l'appareil dans la vapeur du chlorure stanneux, nous employons tout simplement un tube-manteau en verre ordinaire de Thuringe, où nous faisons bouillir le chlorure au moyen du chalumeau à soufflet Rohrbeck-Luhme. La partie supérieure de ce tube est munie d'un manteau en carton d'asbeste avec des ouvertures qui permettent d'observer la vaporisation du chlore stanneux; la partie inférieure du tube se maintient au rouge foncé et se déforme un peu sous la pression du contenu assez lourd. Cependant, la vapeur du chlorure stanneux n'atteignant pas une température supérieure à 606° C. ([3]), on peut tranquillement continuer l'opération tant qu'on veut. Si l'on place la partie supérieure du tube-manteau juste devant l'ouverture d'un tuyau de cheminée du laboratoire à tirage très fort, on n'a pas à craindre les inconvénients

---

([1]) *Preisverzeichniss,* 1883, n° 102.

([2]) *Berl. Ber.,* 22, 725; 1889.

([3]) H. Biltz et V. Meyer, *Berl. Ber.,* 21, 22; 1888. — *Zeitsch f. phys. Ch.,* 2, 184; 1888.

des vapeurs du chlorure stanneux ([1]). L'échauffement dans la vapeur du sulfure phosphorique s'opère encore plus facilement dans un tube de verre ordinaire, parce que le chalumeau à soufflet n'est pas nécessaire, mais qu'il

---

([1]) Nous ne croyons pas superflu d'avoir décrit si minutieusement notre procédé, dans la pensée que ces détails pourront être utiles pour des travaux futurs. Si l'on opère d'après nos indications, on évitera toute trace de vapeurs désagréables du chlorure ou d'autres substances dans la chambre d'expérience. M. Biltz n' a pas peu souffert en opérant dans la vapeur de ce chlorure pour déterminer le poids spécifique du soufre (*Zeitschr. f. phys. Ch.*, 2, 920; 1888).

Nous ne pouvons nous défendre de repousser ici la critique défavorable que cet expérimentateur a faite (en note, p. 925, du Mémoire cité) de l'appareil, d'un usage universel, pour le dégagement des gaz, construit par M. J.-A. Norblad, docteur ès Sciences, à Stockholm, critique qui nous semble d'autant plus étrange que nous avons, depuis plusieurs années, été à même d'apprécier la perfection de cet appareil. Depuis longtemps, en effet, nous n'employons pas d'autre appareil dans nos laboratoires pour le dégagement des gaz ordinaires. Dans l'usage constant que nous en avons fait, nous avons toujours observé l'extrême facilité avec laquelle il se règle, pour donner à volonté un courant modéré ou rapide de gaz, d'une vitesse tout à fait constante pendant un temps très long; le haut degré de précision avec lequel fonctionne la disposition des robinets, sans que l'appareil puisse, en aucune façon, être regardé comme fragile; l'exactitude avec laquelle la solution du sel naissant, par exemple, après le dégagement de l'acide carbonique, peut être retirée de l'appareil, tandis que l'acide frais commence à attaquer la substance, d'où se dégage le gaz, sans que la provision déjà recueillie dans l'appareil devienne impure le moins du monde; qu'il ne se dégage jamais plus de gaz que n'en peut recueillir le récipient destiné à recevoir le gaz, ainsi que la substance d'où il se dégage, pourvu que l'on sache manier l'appareil; la pureté extraordinaire des gaz dégagés au moyen de cet appareil, etc. Bref, nous sommes toujours charmés de nous en servir et nous ne pouvons qu'admirer la précision avec laquelle il fonctionne. De même, nous croyons qu'il nous serait à peine possible, et nullement avec l'exactitude atteinte, d'exécuter nos déterminations de la densité de vapeur si nous n'avions pas eu dès le commencement l'appareil Norblad à notre disposition pour produire de l'acide carbonique et, en particulier, de l'acide chlorhydrique anhydre. Dans notre conviction, il rend inutile ou à peu près tout autre appareil pour le dégagement des gaz; aussi a-t-il été rapidement introduit et vivement apprécié dans les laboratoires. Quoiqu'il se soit écoulé peu de temps depuis que les chimistes ont eu connaissance de cet appareil au Congrès des naturalistes, à Wiesbaden, il en est sorti un

suffit d'une bonne lampe de Muencke à 5 becs, si l'on entoure convenablement le tube d'un manteau en carton d'asbeste.

Dans le Tableau suivant, nous résumons les résultats de toutes les déterminations que nous avons exécutées avec le chlorure d'aluminium, suivant le procédé Dulong Les expériences marquées d'un astérisque sont tirées de notre précédente série d'expériences.

Tableau I.

EXPÉRIENCES.	CHLORURE pesé.	VOLUME de gaz chassé à 0° et 760mm.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DENSITÉ trouvée. Air = 1.	OBSERVATIONS.
	gr	cc	° C.		
1*	0,1102	11,04	440	7,80	Dans la vapeur du soufre et vase de verre. Vaporisation lente.
2	0,0963	9,87	440	7,50	
3	0,0859	8,91	440	7,40	
4	0,1071	11,54	518	7,16	Dans la vapeur du sulfure phosphorique et vases de verre. Vaporisation normale.
5	0,1226	13,14	518	7,20	
6	0,0959	13,87	606	5,34	Dans la vapeur du chlorure stanneux et vase en verre. Vaporisation normale.
7*	0,0873	14,06	758	4,80	Dans le fourneau Perrot et vase de platine. Vaporisation normale.
8*	0,0694	11,82	835	4,54	
9*	0,0650	11,03	943	4,56	
10*	0,0853	15,45	1117	4,27	
11*	0,0419	7,63	1244	4,25	
12*	0,0624	11,28	1260	4,28	
13	0,0559	9,94	environ 1400	4,26	Dans le fourneau Perrot et vases de porcelaine. Vaporisation normale.
14	0,0627	11,88	environ 1600	4,08	

nombre extraordinaire de l'Institut du Dr Geissler; Franz Müller, successeur, à Bonn, sur le Rhin. (*Voir* le Catalogue de M. Müller, Bonn, 1885 et 1889.)

On nous permettra d'ajouter ici quelques mots sur la marche de ces expériences.

D'abord, nous remarquerons que la disposition de notre appareil d'expérience (¹), sur lequel nous lisons non seulement le niveau du mercure, mais aussi le volume de l'acide carbonique chassé, d'après les indications extrêmement précises du manomètre différentiel qui y est appliqué, nous permet d'observer, aussi longtemps que nous le désirons, les variations de pression qui ont peut-être lieu pendant l'expérience.

En opérant à la température où la substance d'expérience a une densité de vapeur définie et normale, par exemple avec le chlorure de glucinium, entre 745° et 1500° C., ou le chlorure d'aluminium, à environ 800°-1000° C., on peut régler exactement le niveau du mercure dans le tube à mesurer au bout de quelques secondes, sans qu'il change en aucune façon par la pression dans l'appareil pendant l'intervalle de trois à cinq minutes qui suit. Puis il ne tarde pas à se présenter une contraction de volume qu'on peut suivre et compenser de minute en minute, suivant les indications du manomètre différentiel, au moyen du mécanisme dans lequel est fixé le réservoir de mercure. Nous mettons cette contraction sur le compte de la condensation lente de la vapeur dans les parties supérieures de la tige du cylindre et nous ne regardons jamais une expérience comme achevée avant de nous être assurés que la diminution de volume se produit d'une manière continuelle et constante de $0^{cc},05$ à $0^{cc},10$ par minute. Comme on le voit par nos Mémoires précédents (²), nous avons toujours obtenu, dans les expériences qui se sont passées de cette manière, des valeurs qui correspondent

---

(¹) *Loc. cit.*
(²) *Loc. cit.*

entre elles et au nombre théorique, jusqu'à quelques unités de la seconde décimale près ([1]).

En opérant dans les limites de température où la vapeur est soumise à une dissociation, l'expérience prend en général une marche un peu différente. La substance s'évapore et, comme ordinairement, on peut aussi en fort peu de temps donner la position exacte au niveau du mercure; mais, au bout de quelques secondes, le manomètre indique une croissance de pression et il faut mettre le niveau du mercure plus bas à quelques millimètres, ou parfois davantage, avant d'obtenir un équilibre permanent, qui se transforme au bout de quelques minutes en une diminution lente de volume dépendant de ladite condensation. Nous employons toujours la dernière observation pour le calcul, en considérant comme décisive la valeur maximum du volume gazeux chassé.

Nous avons souvent observé ce phénomène, mais seulement dans les déterminations où la densité de vapeur diffère de la valeur normale. Il s'explique par ce fait que constatent MM. Friedel et Crafts, savoir que le chlorure déjà évaporé se répand et se dissocie dans le milieu d'expérience, chez nous l'acide carbonique, comme dans le vide.

([1]) Cette exactitude, qu'aucun autre procédé n'a pu atteindre jusqu'ici, est due :

1° A la sensibilité extraordinaire de l'indicateur ou du manomètre différentiel, qui nous donne des indications sûres pour moins de $0^{cc},01$;

2° A l'usage de l'acide carbonique parfaitement sec et exempt d'air, comme milieu d'expérience, dans lequel se produit l'évaporation des substances;

3° Au procédé de préparation des substances, qui sont obtenues en chauffant doucement les métaux dans un courant très modéré d'acide chlorhydrique sec et pur, et par la sublimation dans l'acide carbonique des chlorures formés dans les capsules de platine. L'analyse des chlorures préparés ainsi nous a prouvé que l'on obtient de cette manière des combinaisons pures sans aucune trace d'oxydes ou d'oxychlorures.

Il résulte de la longue série des expériences citées ci-dessus, et exécutées d'après le principe de Dulong, que le chlorure d'aluminium se trouve à l'état de dissociation permanente entre 440° et 758° C. et qu'il n'atteint qu'à environ 800° C. l'état gazeux normal, caractérisé par le poids spécifique $\sigma = 4,60$ et la grandeur moléculaire $AlCl^3 = 133,15$. Aux températures au-dessus de 1000° C, une décomposition légère a lieu, qui dépend, soit d'une division par la chaleur de la molécule $AlCl^3$ en un chlorure inférieur et en chlore libre, soit d'une action chimique de la vapeur du chlorure d'aluminium sur le platine.

Nous ne pourrons pas élucider cette dernière question. Nos résultats montrent que la diminution de la densité de vapeur aux températures les plus élevées se produit en employant des vases ou de porcelaine ou de platine. Mais dans l'expérience avec la porcelaine, le chlorure était aussi renfermé dans des capsules de platine ([1]) et lorsque nous avons lavé avec de l'eau le réservoir de porcelaine, qui s'était refroidi dans le fourneau sans être séparé de l'appareil, nous y avons trouvé du chlore libre et une faible quantité d'une poudre foncée qui contient, comme nous l'avons dit plus haut, de l'aluminium et du platine.

Par conséquent, les expériences nouvelles conduisent aux mêmes résultats que les précédentes.

Il est incontestable qu'il existe, entre 800° et 1000° C., un intervalle de température où le chlorure d'aluminium a une densité constante qui concorde parfaitement avec la formule $AlCl^3$, et que cette valeur ne diminue que

---

([1]) Malheureusement, il nous a été impossible d'éliminer entièrement le platine dans ces expériences, une substance déliquescente comme $AlCl^3$ ne se laissant préparer qu'à l'exclusion parfaite de l'air, et, d'un autre côté, il nous semble aussi mal à propos de remplir le chlorure prêt dans une capsule de porcelaine.

très peu aux températures les plus hautes qu'on puisse produire.

Il nous restait donc à soumettre à un examen rigoureux la question de savoir si, à des températures aussi basses que 218° à 433° C., ce chlorure a, comme MM. Friedel et Crafts ([1]) le prétendent, un deuxième état de densité de vapeur constante : $\sigma = 9,20$, correspondant à la composition du chlorure Al^2Cl^6, ou non; question qui ne peut se résoudre que par des recherches aussi approfondies et exactes que possible d'après le procédé Dumas.

II.

ÉTUDE DE LA VAPEUR DU CHLORURE D'ALUMINIUM, AUX TEMPÉRATURES BASSES, A L'AIDE DU PROCÉDÉ DUMAS.

La modification de ce procédé, que nous avons employée pour déterminer la densité de vapeur du chlorure d'aluminium est décrite par l'un de nous en collaboration avec M. G. Ekstrand ([2]). Elle n'a été appliquée qu'aux substances liquides qu'on peut chauffer à l'air sans qu'elles subissent de décomposition; mais, quand nous avons affaire à un chlorure solide et sublimable, qu'on ne peut préparer que dans un gaz sec et tout à fait indifférent, il faut modifier de nouveau le procédé.

Les figures représentent les appareils employés dans ce but. Le chlorure se prépare d'après notre procédé ordinaire de l'aluminium métallique et de l'acide chlorhydrique pur et sec, opération qui se fait à une chaleur très douce dans un tube de verre de la forme indiquée *fig.* 2, le métal étant posé en *a*. Le chlorure se dépose en avant de la flamme. Après qu'il s'est transformé en chlorure, on interrompt le courant d'acide chlorhydrique et on le rem-

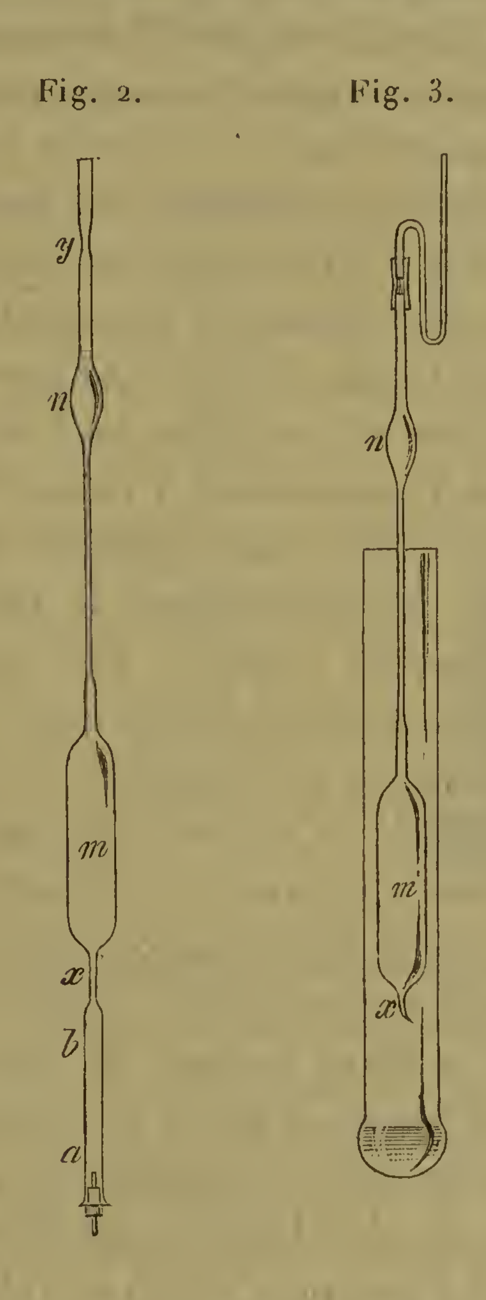
---

([1]) *Loc. cit.*

([2]) OTTO PETTERSSON und G. EKSTRAND, *Berl. Ber.*, 13, 1191; 1880.

place par de l'acide carbonique, qu'on fait passer par le tube jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit parfaitement chassé. Puis on sublime soigneusement le chlorure en avant dans un courant modéré d'acide carbonique, tandis qu'une lame mince d'aluminium, tournée en spi-

Fig. 2. Fig. 3.

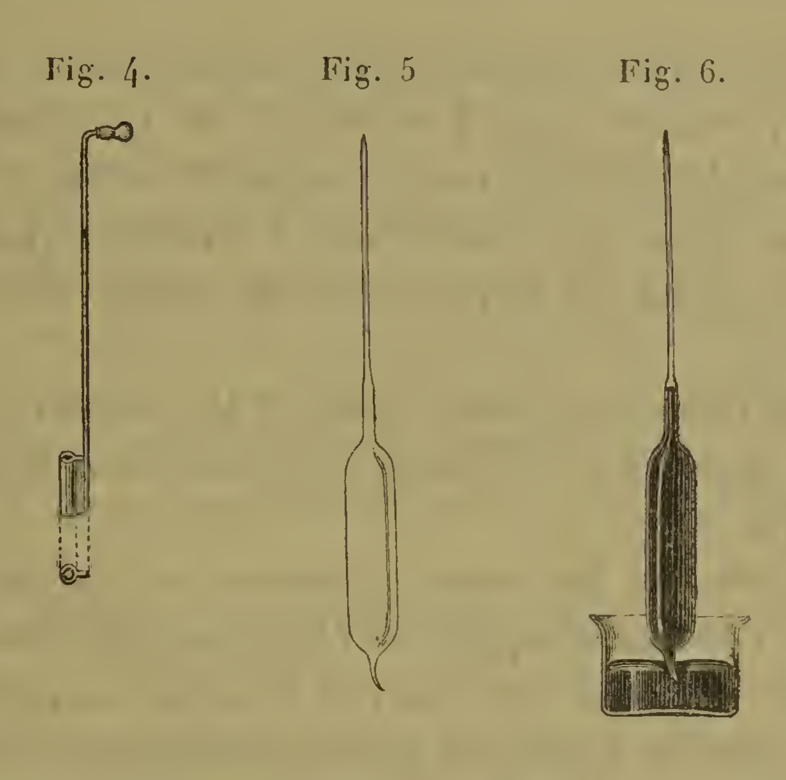


rale, est maintenue au rouge foncé en b au moyen d'une petite flamme allongée de gaz. Après avoir passé sur cette lame, les vapeurs sont chassées plus loin, à travers le tube fin x, dans le réservoir m, où elles se condensent et se déposent sous la forme d'une poudre d'un blanc de neige. Au moyen de la flamme d'un chalumeau, on scelle ensuite le tube en x et en y, après quoi on peut le conserver aussi

longtemps qu'on veut. Nous faisons en général dix de ces tubes à la fois. La capacité du réservoir *m* est environ de 100^{cc} et celle de *n* environ de 15^{cc}. La partie très fine et longue qui les unit n'a que 1^{mm} à peu près de diamètre.

Au moyen d'un portant suspendu aux bords du tube-manteau et fait d'un fil de platine assez épais ou, pour les expériences dans la vapeur du soufre et de l'iodure antimonieux, de baguettes minces de verre (triangles aux trois baguettes ascendantes recourbées en haut), le tube d'expérience se place à l'intérieur du tube-manteau à une hauteur convenable, comme le montre la *fig.* 3. Dès que la vapeur en ébullition dans le tube-manteau atteint le réservoir *m*, on fait un trait ténu en *y* au moyen d'un diamant à écrire ou d'un couteau à verre. Puis on enlève la pointe du tube à l'aide d'une baguette incandescente en verre et l'on fixe immédiatement le petit tube en U au moyen d'une ligature (*fig.* 3). Les vapeurs du liquide en ébullition s'élèvent bientôt plus haut et le chlorure d'aluminium commence à se volatiliser en remplissant peu à peu le réservoir *m* de sa vapeur. Dès que celle-ci atteint la partie capillaire du haut, une grande précaution est nécessaire pour éviter l'obstruction. Dans ce but, on prend un petit cylindre creux de fer (*fig.* 4), muni d'une tige de même métal et d'une poignée en bois, préalablement chauffé au rouge foncé, et on le fait glisser le long de la partie capillaire du tube d'expérience qui, par là, se maintient si chaude que le chlorure excédant (nous en employons toujours à peu près 2^{gr},2) se volatilise dans le réservoir *n*, où il se dépose. En répétant plusieurs fois cette opération, on empêche le chlorure de se solidifier dans le tube capillaire. Pendant ce temps, les vapeurs du liquide en ébullition s'élèvent toujours; on ferme l'ouverture du tube-manteau, qui se trouve immédiatement devant un tuyau de cheminée à tirage fort, par des disques en carton d'asbeste et, dès que les vapeurs remplissent

parfaitement le tube-manteau, nous scellons le tube capillaire à l'aide de la flamme d'un chalumeau; nous nettoyons soigneusement le tube d'expérience refroidi et nous le pesons. Au moyen d'une petite flamme à alcool, on chasse le chlorure qui s'est déposé dans la tige capillaire dans la partie large *m* et l'on ouvre ensuite sous le mercure (*fig.* 5) la pointe inférieure *x*, opération qui se fait de


Fig. 4. Fig. 5 Fig. 6.

la manière suivante. On fait un trait ténu au moyen d'un diamant à écrire ou d'un couteau à verre dans la pointe extrême, qu'on enlève délicatement avec la main; on nettoie avec soin la pointe enlevée en la gardant pour la prochaine pesée. Si quelques éclats de verre s'en détachent, ce qui n'a été que très rarement le cas, il faut naturellement les rechercher avec soin sur la surface du mercure, les garder et les traiter ensuite avec la pointe. En attendant, le mercure s'élève, remplit le réservoir, excepté un petit volume de la partie capillaire où se retrouve le petite quantité de l'acide carbonique qui reste encore dans le tube d'expérience. On lit, au moyen d'un cathétomètre, la hauteur de la pointe capillaire supérieure ainsi que la position du mercure dans le tube

et dans le vase, et l'on connaît ainsi les données nécessaires pour mesurer la capacité de la partie du tube remplie d'acide carbonique et pour déterminer le poids de ce gaz. Nous avons trouvé ce volume égal à $0^{cc},3$-$0^{cc},7$. La correction du poids spécifique du chlorure d'aluminium, qui s'applique par là dans nos expériences, ne s'élève souvent qu'à quelques unités de la seconde décimale.

Puis, on enlève aussi la pointe supérieure du tube d'expérience, comme nous l'avons dit, et si soigneusement qu'aucun éclat de verre ne s'en sépare. Une fois le mercure écoulé du tube, on lave celui-ci à l'eau et, quand il est nettoyé et séché, on le pèse avec les pointes de verre enlevées (1).

La différence entre cette pesée et la première est égale au *poids apparent du chlorure d'aluminium et de l'acide carbonique* $= q_1$.

Après cela, on fait passer à travers le tube un courant d'air sec, l'on scelle rapidement la pointe inférieure et l'on chauffe le tube ouvert en haut de la même manière qu'auparavant dans la vapeur de la même substance ; on le scelle aussi en haut et, après l'avoir nettoyé soigneusement, on le pèse pour la troisième fois.

La différence entre cette pesée et la deuxième est égale au *poids apparent de l'air* $= r_1$, quantité qui est naturellement toujours négative.

Enfin, on enlève encore une fois les deux pointes extrêmes du tube et on le pèse pour la quatrième fois, après l'avoir rempli d'eau d'une température connue. Cette

(1) On peut naturellement aussi déterminer le poids de l'acide carbonique et du chlorure d'aluminium qui se retrouvent dans le tube, en pesant la quantité de mercure qui y est entrée, ou par l'analyse complète du chlorure d'aluminium. Après avoir essayé toutes ces méthodes, nous pouvons affirmer que l'on obtient les meilleurs résultats par la voie décrite ci-dessus.

pesée permet de calculer le *volume intérieur du tube d'expérience* = W.

Il ne nous reste qu'à remarquer que nous notons naturellement, dans chaque cas, la hauteur barométrique et que nous exécutons toutes les pesées par substitution de la manière suivante. On place le tube bien nettoyé, sans toutefois le toucher directement avec la main, sur le plateau gauche de la balance et, comme tare ([1]), on place sur le plateau droit un autre tube de mêmes forme et capacité, et de même verre, mais moins épais et, par conséquent, moins lourd, en compensant la différence par de petits poids sur le même plateau. Dès qu'il se présente un équilibre parfaitement constant, chose qui peut tarder une demi-heure, une heure entière ou parfois davantage après l'échauffement et le nettoyage du tube, et après avoir noté la température et la hauteur barométrique, on enlève le tube du plateau gauche de balance et on le remplace par des poids ([2]).

Les résultats des observations se calculent de la manière suivante.

Le poids réel d'un corps est égal à son poids apparent augmenté du poids du volume d'air qu'il déplace.

Le volume vrai (intérieur) du tube d'expérience à la température en question est calculé d'après les pesées de l'eau, en nous servant de Landolt-Börnstein, *Physikalisch chemische Hülfstabellen*, Berlin; 1883.

Le poids de 1^{cc} d'air à la température de t°, à la hau-

([1]) La partie capillaire du tube à tare est extrêmement étirée en haut. La pointe était ouverte quand le tube d'expérience était pesé ouvert, mais scellée quand on le pesait fermé. Ainsi, le tube à tare a pour but d'éliminer les variations en poids qui dérivent de la température et de l'humidité de l'air pendant la pesée.

([2]) Les poids employés, fabriqués par Paul Bunge (Herzberg, successeur), à Hambourg, sont vérifiés et examinés rigoureusement par nous.

teur barométrique h et au degré d'humidité $\frac{2}{3}f$, est (1)

$$\delta = 0{,}001293\,\frac{h - \frac{3}{8}f}{760}\,\frac{1}{1+\alpha t}$$

et le poids de l'air déplacé, par conséquent, est égal à

$$\delta W.$$

De plus, si l'on désigne par

q_1 le poids apparent du chlorure et de l'acide carbonique;
q le poids réel des mêmes substances :
r_1 le poids apparent de l'air;
r le poids réel de l'air;
ε le poids de l'acide carbonique ;
ξ le poids d'un volume équivalent d'air;
s le poids spécifique des poids employés,

il en résulte

$$q = q_1\left(1 - \frac{1}{s}\,\delta\right) + W\delta.$$

$$r = r_1\left(1 - \frac{1}{s}\,\delta\right) + W\delta$$

et (2)

$$\sigma = \frac{q - \varepsilon}{r - \xi}.$$

Voici les résultats :

---

(1) On aura des résultats identiques en choisissant la voie, plus embarrassante, qui consiste à calculer chaque pesée pour le vide et à en déduire la formule.

(2) Nous avons posé la valeur de $s = 2{,}57$, les quantités en poids étant déterminées par des poids d'aluminium.

TABLEAU II.

EXPÉRIENCES.	q_1.	r_1.	t^o.	h.	q.	r.	W.	ε.	T°.	σ. Air = 1	ÉCHAUFFEMENT dans la vapeur de
	gr	gr	C.	mm	gr	gr	cc	gr	C.		
1......	0,56935	—0,04705	19,0	765,0	0,68595	0,06985	96,894	0,00120 (1)	209	9,92	Nitrobenzine.
2......	0,6064	—0,0501	18,0	751,4	0,73074	0,07452	104,815	0,00123 (2)	209	9,89	
3......	0,5121	—0,0538	17,5	738,0	0,63110	0,06540	100,813	//	250	9,65	Eugénol.
4......	0,5019	—0,0517	18,2	738,0	0,61860	0,06530	99,386	0,00110 (2)	250	9,56	
5......	0,5418	—0,0542	17,3	762,8	0,66497	0,06920	102,338	0,00061 (3)	250	9,64	
6......	0,4560	—0,05805	19,2	751,5	0,57389	0,05984	99,845	//	301	9,58	Diphénylamine.
7......	0,4345	—0,5005	20,0	750,0	0,54686	0,05731	95,245	//	301	9,54	
8......	0,46915	—0,05970	19,0	768,0	0,59081	0,06196	100,470	//	301	9,53	
9......	0,4992	—0,0620	16,8	745,0	0,62763	0,06663	109,063	0,00181	301	9,56	
10......	0,4282	—0,0703	15,9	759,0	0,55919	0,06100	108,112	0,00122	357	9,27	Mercure.
11......	0,4004	—0,0644	17,1	760,0	0,52098	0,05641	99,936	0,00078	357	9,30	
12......	0,4294	—0,0703	19,1	762,8	0,55860	0,05997	107,570	0,00083	357	9,38	
13......	0,3913	—0,06285	18,8	762,8	0,50818	0,05420	97,228	0,00061	357	9,43	
14......	0,3855	—0,0725	20,1	770,0	0,51528	0,05745	107,505	0,00086	401	9,04	Iodure antimonieux (4).
15......	0,3830	—0,07205	20,5	770,0	0,51195	0,05708	106,816	0,00081	401	9,04	
16......	0,3770	—0,0710	20,5	770,0	0,50422	0,05636	105,219	0,00054	401	8,99	
17......	0,3103	—0,0684	20,1	770,0	0,42753	0,04898	97,192	0,00083	440	8,81	Soufre.
18......	0,3188	—0,0705	20,2	770,0	0,43954	0,05040	100,001	0,00065	440	8,78	

(1) Déduit par la détermination de l'aluminium et du chlore.

(2) Déduit par la pesée du mercure entré dans le tube.

(3) Toutes les valeurs qui suivent sont déduites d'après le procédé décrit plus haut.

(4) D'après les déterminations faites par MM. Cooke et Bennett (*C. R. News*, 44, 255; 1881) à l'aide d'un thermomètre à air, le point d'ébullition de cette combinaison est à 400°-401° C. Le tube d'expérience, chauffé dans la vapeur de l'iodure, se nettoie facilement avec de l'acide chlorhydrique assez concentré.

Nous remarquerons d'abord que toutes les déterminations exécutées par nous sont portées dans le Tableau II, sauf la première expérience que nous avons faite pour nous orienter au point d'ébullition du mercure dans un tube n'ayant que 53^{cc} en capacité.

Le chlorure d'aluminium, sublimé dans le tube au commencement de l'expérience, se présentait toujours, nous l'avons déjà remarqué, comme une poudre d'un blanc de neige; sur les parois du tube scellé et refroidi, il se déposait après l'opération en petits cristaux bien développés. En les traitant par l'eau dans le tube, nous avons parfois vu quelques flocons légers, foncés et insolubles dans l'eau. sans que nous soyons en état de dire s'ils dérivent des impuretés du métal employé ou d'une action chimique de la vapeur du chlorure sur les parois du verre. Quoi qu'il en soit, la substance était toujours très faible et tout à fait indéterminable au moyen de la balance.

D'un autre côté, nous nous sommes assurés que le chlorure employé dans nos expériences était d'une pureté parfaite. L'analyse d'un produit, préparé d'après le procédé que nous avons décrit plus haut, a donné les valeurs suivantes :

a. $0^{gr},6595$ du chlorure, sublimé et pesé dans un petit tube en verre scellé, furent traités soigneusement par l'eau et puis par l'acide sulfurique étendu pur en léger excès; la solution évaporée donna un résidu qui, chauffé au blanc, laissa $0^{gr},2528$ d'alumine correspondant à $0^{gr},13409$ d'aluminium métallique.

b. $0^{gr},6336$ de chlorure, traités en solution aqueuse par du nitrate d'argent, nous ont donné $2^{gr},0404$ de chlorure d'argent ou $0^{gr},50457$ de chlore, ou, pour 100 :

	Calculé.		Trouvé.
Aluminium Al.. ...	27,04	20,31	20,33
Chlore Cl^3..........	106,11	79,69	79,64
	133,15	100,00	99,97

La densité du chlorure d'aluminium diminue continuellement et presque régulièrement avec la température croissante entre 209° et 440° C., comme il ressort du Tableau II; nous avons trouvé en moyenne :

Température en degrés C.	Densité de vapeur. Air = 1.
209	9,90
250	9,62
301	9,55
357	9,34
401	9,02
440	8,79

tandis que la densité théorique calculée de la formule Al^2Cl^6 est égale à 9,20.

Ainsi, les faits d'expérience que nous venons d'exposer confirment les résultats de MM. Friedel et Crafts, en tant que le chlorure d'aluminium, dans ces limites de température, atteint en effet une densité de vapeur 9,20; mais sur cette valeur, qui ne s'applique que par hasard à une température un peu au-dessus du point d'ébullition du mercure, on ne peut en aucune façon baser l'opinion que la formule vraie de la combinaison est Al^2Cl^6, car le chlorure d'aluminium n'a aucun intervalle à une constante densité de vapeur entre ces limites de température, mais s'y trouve au contraire en permanente dissociation. Déjà à 50° C. au-dessus ou au-dessous du point d'ébullition du mercure, savoir à 401° et 301° C., le poids spécifique de sa vapeur s'écarte considérablement du nombre théorique et, entre 209° et 440° C., où la densité serait constante suivant MM. Friedel et Crafts, il change d'une unité entière, quantité qui dépasse de beaucoup les limites éventuelles d'erreurs de la méthode employée dans nos expériences.

En vertu de ces faits, la question en litige de la vraie formule moléculaire du chlorure d'aluminium et de la valence du métal est décidée comme il suit :

1° A partir du point d'ébullition, le chlorure d'aluminium se trouve en continuelle dissociation avec la température croissante et n'atteint l'état gazeux parfait qu'au delà de 800° C., où le poids spécifique de sa vapeur, $\sigma = 4,55$, correspond parfaitement à la formule moléculaire $AlCl^3 = 133,15$ ($\sigma = 4,60$) et n'en diffère que très légèrement, même aux températures les plus hautes qu'on puisse produire.

2° Il résulte évidemment de cet état de choses qu'il faut considérer l'aluminium comme un élément actuellement trivalent.

Nous avons déterminé, on le voit par les Tableaux ci-dessus, la densité de vapeur du chlorure d'aluminium aux points d'ébullition du soufre, d'après les deux procédés différents de Dulong et de Dumas. Les résultats obtenus sont très instructifs par rapport à l'opinion sur la capacité fonctionnelle des deux méthodes dans les limites de l'espace de dissociation. La température d'ébullition du soufre est en effet la chaleur la plus basse où l'on puisse travailler avec le chlorure d'aluminium d'après le principe Dulong. Il prend alors assez lentement l'état gazeux et les phénomènes décrits dans ce Mémoire, et en particulier caractéristiques pour les parties inférieures de l'espace de dissociation, ne tardent pas à se présenter. A des températures aussi basses, la concordance normale des résultats ne se présente plus du tout. Dans trois expériences à 440° C., nous avons obtenu les valeurs suivantes :

	1.	2.	3.
σ......	7,8	7,5	7,4

tandis que le procédé Dumas nous a donné dans deux cas :

	1.	2.
σ	8,81	8,75

Par conséquent, on n'obtiendrait aucune courbe ininterrompue, mais deux courbes différentes, si l'on voulait représenter graphiquement la variation de la densité de vapeur d'une substance qui se dissocie d'après les résultats de l'une et de l'autre des deux méthodes. Quant à la cause qui produit ces différences, nous sommes tout à fait d'accord avec MM. Friedel et Crafts.

REMARQUES A L'OCCASION DU MÉMOIRE PRÉCÉDENT ;

Par M. C. FRIEDEL.

En l'absence de mon collaborateur et ami M. Crafts, parti il y a peu de jours pour les États-Unis, je crois devoir présenter les observations suivantes sur le Mémoire de MM. Nilson et Pettersson.

Ces deux savants distingués me paraissent tirer des conclusions trop absolues de leurs expériences si soignées, dont les résultats concordent d'ailleurs sensiblement avec celles que nous avons publiées, M. Crafts et moi, pour les températures inférieures à 400° [1].

Pour eux, il n'existe qu'une densité de vapeur du chlorure d'aluminium, celle prise aux températures supé-

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CVI, p. 1769. Nos expériences ne forment pas une série continue aussi régulière que celles de MM. Nilson et Pettersson ; mais il faut se rappeler que les nôtres ont été faites dans des conditions bien plus variées, ce qui a pour résultat d'éliminer certaines erreurs systématiques possibles.

rieures à 800° et qui correspond à la formule $AlCl^3$. D'une légère diminution qui se produit dans les densités aux températures comprises entre 200° et 400°, ils concluent que « le chlorure d'aluminium se trouve en continuelle dissociation avec la température croissante ».

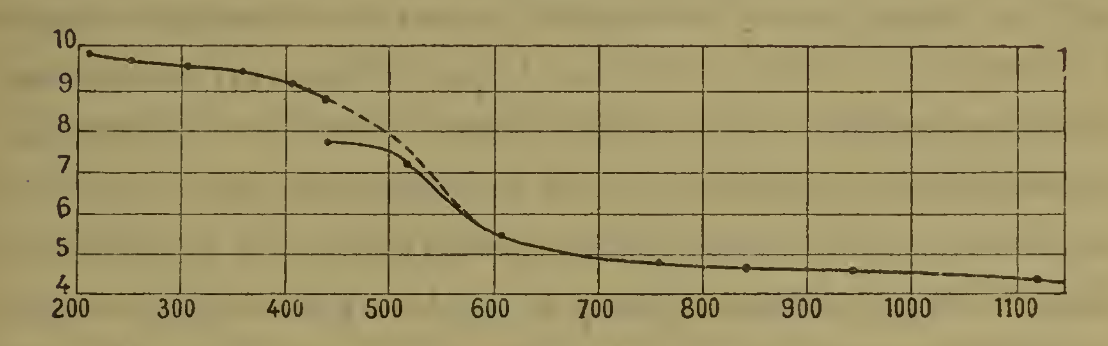
Je me permettrai d'abord de faire remarquer que, s'il y a dissociation, il faut qu'il existe d'abord une vapeur susceptible de se dissocier, et celle-ci ne peut être que Al^2Cl^6, ainsi que l'indiquent les valeurs trouvées pour la densité par les savants suédois, comme les nôtres.

Mais les choses deviennent plus claires si l'on construit la courbe, ou plutôt les deux courbes qui représentent les observations de MM. Nilson et Pettersson, faites par les deux procédés de Dumas et de M. V. Meyer. Ces courbes ne peuvent pas se raccorder, puisque, ainsi que nous l'avions fait remarquer et que le reconnaissent MM. Nilson et Pettersson, les expériences faites par la méthode de M. V. Meyer peuvent donner, dans certains cas, et donnent effectivement pour le chlorure d'aluminium aux températures voisines de 440°, des densités de vapeur notablement inférieures à celles prises par le procédé de Dumas. Il n'en est pas moins vrai que la portion de courbe correspondant aux températures pour lesquelles cette objection ne peut pas être faite et où la dissociation peut être considérée comme complète doit pouvoir se réunir en une seule avec la portion représentant les expériences faites à basse température. Il est évident qu'on n'a à suppléer qu'à la portion de courbe comprise entre 440° et 600° environ, ce qui ne peut se faire autrement que sur la figure ci-après.

On y voit une diminution régulière des densités entre 200° et 400°; mais cette diminution est très faible et s'accroît rapidement au-dessus de 440°, pour décroître de nouveau à partir de 600° environ. La courbe présente ainsi un point d'inflexion répondant à un accroissement

maximum de la dissociation et a une forme pareille à celles des substances qui ont deux densités de vapeur différentes, comme le bromhydrate d'amylène de Würtz, et l'iode, d'après M. Crafts.

Fig. 1.



La dissociation de la vapeur se produit essentiellement entre 440° et 600° et est rapide dans cet intervalle, ce qui n'empêche pas qu'elle ait pu commencer légèrement à une température inférieure, ainsi que l'indiquent les nombres trouvés vers 440°.

Il me semble que la conclusion naturelle est celle-ci : le chlorure d'aluminium a une densité de vapeur correspondant à la formule Al^2Cl^6 entre 200° et 400°; il en a une deuxième correspondant à la formule $AlCl^3$ au-dessus de 800°.

MESURE DES TENSIONS SUPERFICIELLES DANS LES LIQUIDES EN CALÉFACTION (MÉTHODE DES LARGES GOUTTES);

Par M. E. GOSSART.

Je me propose de démontrer par le calcul et par l'expérience que le phénomène de caléfaction constitue un cas particulier des phénomènes capillaires et même un cas relativement simple, et qu'il peut, en conséquence, servir

à déterminer la tension superficielle des divers liquides, ainsi que les variations de cette tension dans des atmosphères variées elles-mêmes à volonté.

Une goutte d'un liquide quelconque en caléfaction peut être regardée en effet comme soutenue, à distance finie, au-dessus de la plaque chaude, par la couche de vapeur qu'elle dégage à ce voisinage. Soustraite complètement à l'action moléculaire de ladite plaque, elle serait ainsi abandonnée complètement à elle-même ; sa forme et ses dimensions doivent dépendre alors uniquement des propriétés intrinsèques du liquide dans les conditions de l'expérience ; elles seraient déterminées par la valeur de la tension superficielle constante tout le long de la membrane liquide qui enveloppe la goutte et par le poids spécifique du liquide intérieur.

Cette manière d'envisager le phénomène m'a conduit à rechercher si l'angle de raccordement de la goutte avec la plaque est nul et à établir qu'il l'est en effet rigoureusement. Cette particularité me paraît rendre plus simple et plus exacte l'application de la méthode des larges gouttes, qui, de plus, se trouve généralisée par la possibilité de caléfier tous les liquides à des températures continûment variables.

Je diviserai donc l'exposé de ces recherches en quatre Parties :

I. Méthode et historique.
II. Justification des procédés de mesure.
III. Extension de la méthode au cas d'atmosphères variables.
IV. Applications.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE ET MÉTHODE.

Je bornerai cet historique aux recherches de capillarité faites par la méthode des larges gouttes et à tout ce qui peut faire ressortir l'intervention de la capillarité dans les phénomènes de caléfaction.

Cette intervention, Boutigny la signalait inconsciemment dès 1850 [1] : « Les corps à l'état sphéroïdal, dit-il comme conclusion de son Mémoire, sont limités par une couche de matière dont les molécules sont liées de telle sorte qu'on peut les comparer à une enveloppe solide, transparente, très mince, très élastique, sans doute moins dense que le reste, et qui protège le liquide intérieur contre tout échauffement trop considérable. »

C'est peut-être cette observation si juste, antérieure à la vulgarisation de la notion de tension superficielle, qui a conduit Boutigny à s'exagérer le caractère exceptionnel en apparence des phénomènes étudiés par lui et à faire adopter l'expression doublement défectueuse d'*état sphéroïdal*. Les gouttes en caléfaction ne nous offrent ni un quatrième état de la matière ni une forme sphérique. Ce qui les distingue, au point de vue des lois de la capillarité, d'une goutte de mercure froid placée sur une lame de verre, et même de la goutte d'eau de Rumford sur une plaque enduite de noir de fumée, c'est cette propriété de la tangente à leur section méridienne de prendre toutes les inclinaisons continûment variables entre deux droites horizontales comprenant toute l'épaisseur de la goutte. La caractéristique de l'état dit *sphéroïdal* serait, suivant moi, cet angle de raccordement nul. L'objet de ce travail est de démontrer cette propriété et de l'appliquer.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 161.

Comme dans toutes les recherches de capillarité, je prendrai pour point de départ l'équation connue de la surface capillaire

$$zd = f\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

z est la distance d'un point quelconque de cette surface capillaire à la portion plane et horizontale de la surface du même liquide où s'exerce seulement la pression de l'atmosphère ambiante; R et R' sont les deux rayons de courbure principaux en ce même point, d le poids spécifique du liquide et f sa tension superficielle [1] constante à la surface de séparation de deux milieux déterminés.

Cette équation différentielle est intégrable, comme on sait, lorsque le ménisque est assez large pour que l'un des rayons de courbure R' puisse être considéré comme infini. Elle devient $\frac{2z}{a^2} = \frac{1}{R}$, $a^2 = \frac{2f}{d}$ étant la première constante capillaire. Les propriétés de cette équation ont donc pu être utilisées dans les cas suivants : goutte large de liquide posée sur un plan, lame verticale plongée dans un liquide ou bulle d'air soufflée dans le liquide au-dessous d'une lame horizontale, cas divers pour lesquels l'angle de raccordement du liquide avec le solide n'est généralement pas nul. Cet angle intervient avec l'épaisseur ou une autre dimension de la goutte dans la détermination de la tension superficielle; mais, s'il est constant théoriquement pour le même corps solide et le même liquide (deuxième constante capillaire), on le trouve pratiquement très variable, par la moindre couche de substance étrangère à la surface du solide, et même parfois, d'après

---

[1] La surface étant en équilibre, si l'on y découpe un contour fermé quelconque, la portion intérieure à ce contour restera en équilibre, à condition d'y appliquer une force tangente à la surface qu'on nomme *tension superficielle* en la rapportant à l'unité de longueur.

M. Quincke, sans cause apparente. D'autre part, la nécessité de son introduction dans le calcul de la section d'un ménisque liquide complique singulièrement l'équation de cette courbe.

Les variations de cet angle, importantes à considérer dans l'étude du contact des corps, deviennent donc embarrassantes quand il ne s'agit que de la mesure de la tension superficielle d'un liquide.

Ed. Desains [1], à la fin de son Mémoire classique, *Recherches sur les phénomènes capillaires,* détermine les deux constantes capillaires du mercure a^2 et ω par les mesures : 1° de l'épaisseur d'une large goutte de mercure $K^2 = a^2(1 + \cos\omega)$, et 2° de la dépression du mercure le long d'une face plane de verre $K'^2 = a^2(1 - \sin\omega)$. Il les corrige par la formule de Poisson, plus exacte, relative encore aux larges gouttes,

$$K = a\sqrt{1 + \cos\omega} - \frac{a^2}{\mu} + \frac{a^2}{3\,l'\cos\frac{1}{2}\omega}\left(1 - \sin^3\frac{1}{2}\omega\right),$$

dans laquelle

$$l' = R + a(\sqrt{2} - 1)$$

et

$$\mu = \frac{a(1 + \sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}}\sqrt{\frac{a}{l'}}\,e^{\frac{l'\sqrt{2}}{a}}.$$

Il trouve

$$a^2 = 6,787, \qquad \omega = 41°36'30'',$$

et voici ses conclusions : « D'après les calculs de Poisson, les constantes relatives au mercure dont se servait Gay-Lussac étaient

$$a^2 = 6,526, \qquad \omega = 45°30'.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LI; 1857.

» J'ai montré que, pour le mercure de M. Danger [1], il fallait adopter

$$a^2 = 6{,}714 \qquad \omega = 37^\circ, 52', 33''.$$

» On voit qu'en passant d'un mercure à l'autre ω varie d'environ $\frac{1}{6}$ de sa valeur, tandis que a^2 varie beaucoup moins, d'environ $\frac{1}{19}$ de sa valeur. »

Ed. Desains mesure aussi l'ascension de l'eau contre une lame de verre. « Calculée pour un angle de raccordement nul, elle est, à 8°, 5, 3,826. L'expérience donne des nombres qui varient avec le temps par suite de l'affaissement du ménisque de $3^{mm},81$ à $3^{mm},68$. » Il en conclut l'élévation à l'instant de l'émersion $3^{mm},849$ et explique la différence avec l'élévation théorique « par la difficulté qu'il y a à bien reconnaître le point où se termine le liquide tangent au verre ».

Wertheim [2] s'est proposé d'étudier d'une façon plus complète le ménisque liquide qui s'élève contre une lame verticale. Il a eu recours à deux méthodes que j'ai en somme imitées en les simplifiant, il me semble, par leur application à un phénomène plus simple lui-même et d'une étude plus commode :

1° Il intègre l'équation capillaire et lui compare le graphique fourni par des mesures micrométriques que Hagen [3] seul aurait essayées antérieurement.

L'équation est

$$x = \frac{H}{\sqrt{2}}\, l\, \frac{H\sqrt{2} + \sqrt{2H^2 - y^2}}{y(1 + \sqrt{2})} - \sqrt{2H^2 - y^2} + H,$$

en supposant l'angle de raccordement nul, H étant l'ordonnée maxima (qui n'est d'ailleurs autre chose que a),

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 501.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII ; 1861.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. LXVII ; 1845.

l'origine étant au point d'intersection de la lame verticale et de la surface libre horizontale du liquide.

Mais elle devient, pour un angle de raccordement φ',

$$x = \frac{1}{\sin\frac{\varphi'}{2}}\left[\frac{H'}{2}\, l\, \frac{H' + \sqrt{H'^2 - y^2 \sin\frac{\varphi'}{2}}}{y \sin\frac{\varphi'}{2}\left(1 + \cos\frac{\varphi'}{2}\right)} \sin\frac{\varphi'}{2} - \sqrt{H'^2 - y^2 \sin^2\frac{\varphi'}{2}} + H' \cos\frac{\varphi'}{2}\right],$$

en appelant H′ l'ordonnée au point de raccordement. La comparaison, pour la première formule, a été faite sur des ménisques de cire contre un plan de verre à glace douci, puis sur divers liquides.

« Les différences, toutes de même signe, sont très considérables par rapport à l'exactitude des mesures; il est surtout difficile de fixer le véritable point d'attache du ménisque. »

2° Wertheim intègre ensuite la section du ménisque qui est égale à $\frac{H^2}{2}$ pour un angle de raccordement nul, mais différente naturellement dans le cas contraire. Il trace ces ménisques sur un papier quadrillé d'épaisseur constante, et du poids de ces feuilles déduit les surfaces des ménisques et les rapports des valeurs de H. Le résultat trouvé est que « la courbe calculée se maintient au-dessous de la courbe réelle dans la plus grande partie de sa longueur, la coupant à une distance de la paroi de 4^{mm} environ et la dépassant ensuite ».

L'explication de Wertheim lui-même est que « l'ordonnée maxima que l'on peut observer n'est pas égale à H, mais plus petite, puisqu'au point de raccordement le ménisque n'est pas tangent à la lame ».

Mais si ces résultats de comparaison ne sont que très

approximatifs, les Tableaux de Wertheim en contiennent d'autres « dont la netteté ne laisse rien à désirer ». Ils font voir qu'un même corps solide « soulève des poids très différents du même liquide, selon que sa surface agissante est plus ou moins polie ».

En un mot, l'angle de raccordement, si faible qu'il soit, apporte des perturbations dans les mesures où l'on n'a en vue que la tension superficielle, ce qui n'était pas d'ailleurs uniquement l'objet des recherches de Wertheim.

M. Quincke (¹), dans son Mémoire sur les constantes capillaires a^2 et ω du mercure, signale la divergence de tous les résultats obtenus directement ou calculés au moyen de données indirectes :

Constante a.	Angle de raccordement ω.	
»	40° 0′ 0″	Young.
2mm, 55	42° 12′	Laplace.
»	45°	Gay-Lussac.
2mm, 55.	45° 30′	Poisson.
»	56°	Bohnemberger.
»	35° 58′	Bravais.
2mm, 62 à 2mm, 68	»	Hagen.
2mm, 66	»	Bède.
2mm, 59	37° 52′	Danger.
2mm, 62 à 2mm, 65	41° 36′ 30″	Ed. Desains.

Pour se rendre compte des causes de ce désaccord, M. Quincke a eu recours à la méthode des larges gouttes :

1° Il détermine le profil de la goutte au voisinage du point de raccordement au moyen de mesures micrométriques très précises et le représente par la formule empirique $y = Ax + Bx^2$.

2° Il mesure certains éléments du profil : K épaisseur de la goutte, K′ longueur de l'ordonnée au point de raccorde-

(¹) *Poggendorff's Ann.*, t. CV, p. 1; 1858. Extrait par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LV; 1859.

ment, k hauteur de l'équateur au-dessus de la plaque, éléments qui entrent dans la formule de Neumann

$$a = \frac{K - k}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{\mu^2} + \int_k^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}\,dz}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}} - \frac{a}{\mu}}$$

et

$$1 + \cos\omega = \left(\frac{K}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2 - \frac{a^2}{\mu^2} - \int_0^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}\,dz}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}},$$

μ étant donné par la formule de Poisson.

3° Enfin, il fait réfléchir un rayon lumineux sur la goutte au point de raccordement, puis sur un petit miroir parallèle au dernier élément de la goutte.

La conclusion remarquable à laquelle l'ont conduit ses recherches est la suivante : « Il y a variabilité continue de ω avec le temps, et une goutte de mercure posée sur un plan de verre n'arrive jamais à un équilibre complet et stable. »

M. Quincke n'en a pas moins appliqué la méthode des larges gouttes à la recherche des tensions superficielles des métaux et des sels fondus. Il observait la goutte après sa solidification et admettait qu'elle ne changeait pas de forme en se solidifiant. De la forme du contour et de l'épaisseur il déduisait la constante capillaire. Il a obtenu des nombres peu différents de ceux que MM. Dupré et Lechartier ont déduits du poids et du cercle de base des gouttes solidifiées sur un plan.

Ces expériences présentent évidemment deux graves causes d'erreur qui n'ont point échappé à leurs auteurs. D'abord il est difficile d'admettre que la solidification ne change pas la forme des gouttes; le contraire me semble

certain d'après de nombreuses observations d'une goutte d'eau en caléfaction au moment où elle se solidifie dans une atmosphère raréfiée à 5^{mm}.

En second lieu, l'angle de raccordement n'était assurément pas nul, et cette circonstance complique singulièrement l'équation du profil et l'expression du poids de la goutte.

Cette dernière cause de perturbation et d'autres encore se sont rencontrées, pour M. Quincke, dans l'examen de la forme d'une bulle d'air introduite dans le liquide sous une lame de verre, et les nombres obtenus ont été notablement différents de ceux que donnent les tubes capillaires. La plus grande cause d'erreur était le trop faible rayon des gouttes.

Pour éviter les inconvénients qu'entraîne l'intervention de l'angle de raccordement dans la mesure de la première constante capillaire du mercure, M. Lippmann [1] a imaginé un procédé qui rend très rigoureuse la méthode des larges gouttes.

Il mesure la distance *a* du sommet de la goutte au plan de l'équateur : « Afin de rendre visible le plan qui contient les éléments verticaux de la surface, on place un point lumineux à distance dans ce plan ; le bord de la goutte, fonctionnant alors comme un miroir convexe de petit rayon, fournit une image virtuelle linéaire très fine du trait lumineux : le plan en question se trouve ainsi dessiné par un trait de feu. »

Il m'a semblé qu'une méthode analogue, donnant avec la même précision la première constante capillaire de tous les liquides, pourrait présenter quelque intérêt, si elle était également à l'abri des perturbations qu'entraîne avec lui l'angle de raccordement.

Or, la mesure au cathétomètre de l'épaisseur d'une large

---

[1] Séances de la Société française de Physique, 4 décembre 1885.

goutte caléfiée donne $a\sqrt{2}$ très exactement, si l'angle de raccordement est nul ou plutôt de 180°, et l'on a aussi entre la goutte et la plaque une ligne de visée fine et invariable.

De plus, toujours dans le cas d'un angle de raccordement nul et seulement dans ce cas, le poids d'une goutte de rayon donné a une expression très simple, qui permet de ramener très commodément à des pesées la mesure des tensions superficielles.

Pour m'assurer de cette condition fondamentale, j'ai calculé le profil de la goutte dans cette hypothèse et discuté les propriétés dont l'application pourrait m'être utile.

L'équation citée tout à l'heure, d'après Wertheim, est donnée maintenant sous d'autres formes dans divers Traités de Physique mathématique :

$$x = a\sqrt{2}\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\,l.\operatorname{tang}\frac{\beta}{4}\right) + c,$$

$$z = a\sqrt{2}\sin\frac{\beta}{2},$$

β étant l'inclinaison sur l'horizon de la tangente à la méridienne, le plan des xy étant la surface libre horizontale.

Kirchhoff [1] la déduit de l'équation de la surface capillaire plus générale

$$z^2 = 2a^2\left(h - \cos^2\frac{\beta}{2}\right)$$

et signale cette particularité, géométriquement intéressante, que ce cas, où $h = 1$, est le seul pour lequel l'intégration soit possible.

M. Resal [2] la donne également sous cette même forme,

---

(1) *Mécanique*, 14e Leçon, 3e édition.

(2) *Traité de Physique mathématique*, 2e édition, p. 83; 1887.

et, suivant la direction de l'angle de raccordement ω, détermine en fonction de ω la valeur nécessairement compliquée de la constante C. Il calcule le volume, qui est, dans ce cas général, $\pi b^2 h - 2\pi a^2 b \sin\omega$, en supposant la courbure nulle au sommet de la goutte, h étant lui-même fonction de ω, b étant le rayon de base.

A cause des simplifications qu'entraîne l'hypothèse d'un angle de raccordement nul et des conséquences qu'on en tire, je pense devoir donner pourtant le calcul direct du profil d'une goutte caléfiée.

Détermination du profil d'une goutte caléfiée.

Cherchons donc l'équation de la demi-section méridienne d'un sphéroïde infiniment large reposant sur un plan horizontal, en supposant le bord à distance finie et le sommet de la goutte à distance infinie.

Je prends pour plan des yx le plan tangent au sommet de la goutte, pour axe des z positif vers le bas la verticale du point de raccordement; r est le rayon de courbure d'un méridien; r' est infini. Soit β l'angle de la partie positive de l'axe des x avec la tangente qui roule sur la courbe depuis le sommet jusqu'au point de raccordement, c'est-à-dire depuis $\beta = 0$ jusqu'à $\beta = 180°$, hypothèse provisoire que nous vérifierons par ses conséquences dans la seconde Partie de ce travail.

Déterminons les coordonnées xz de la méridienne en fonction du paramètre β et de la constante capillaire

$$\frac{2f}{d} = a^2.$$

Calcul de z. — L'équation $z\,d = \frac{f}{r}$ devient

$$\frac{2z}{a^2} = \frac{1}{r} = \frac{d\beta}{ds} = \frac{\sin\beta\,d\beta}{dz},$$

par la relation

$$dz = ds \sin\beta$$

que fournit le triangle rectangle infiniment petit MQM′.

Donc

$$\frac{2z\,dz}{a^2} = \sin\beta\,d\beta$$

ou, par intégration,

$$\frac{z^2}{a^2} = -\cos\beta + C.$$

Au sommet de la goutte, pour

$$z = 0, \qquad \cos\beta = 1;$$

donc $C = 1$, et l'équation est finalement

$$\frac{z^2}{a^2} = 1 - \cos\beta = 2\sin^2\frac{\beta}{2}$$

ou

(I) $$z = +a\sqrt{2}\sin\frac{\beta}{2},$$

le signe + nous donnant pour β entre 0 et π la portion de la courbe physiquement intéressante.

Calcul de x. — Le triangle MQM′ donne

$$dx = dz \cot\beta$$

qui, avec

$$dz = a\sqrt{2}\cos\frac{\beta}{2}\frac{d\beta}{2}$$

tirée de (I), fournit

$$\frac{dx}{a\sqrt{2}} = \cot\beta\cos\frac{\beta}{2}\frac{d\beta}{2} = \frac{1 - 2\sin^2\frac{\beta}{2}}{2\sin\frac{\beta}{2}}\frac{d\beta}{2} = \frac{1}{2}\frac{\frac{d\beta}{2}}{\sin\frac{\beta}{2}} - \sin\frac{\beta}{2}\frac{d\beta}{2}.$$

Par intégration, il vient

$$\frac{x}{a\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\,l.\mathrm{tang}\frac{\beta}{4} + \cos\frac{\beta}{2} + C.$$

Au point de raccordement, pour $\beta = 180°$, on a

$$x = 0, \qquad l.\tang\frac{\beta}{4} = 0, \qquad \cos\frac{\beta}{2} = 0,$$

d'où

$$C = 0.$$

L'équation est finalement

$$\text{(II)} \qquad x = a\sqrt{2}\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\,l.\tang\frac{\beta}{4}\right).$$

L'élimination de β entre ces équations ou un calcul direct très simple fournirait l'équation en x et z

$$\text{(III)} \qquad \frac{x}{a} = \sqrt{2 - \frac{z^2}{a^2}} + \frac{1}{2\sqrt{2}}\,l.\frac{\sqrt{2} - \sqrt{2 - \frac{z^2}{a^2}}}{\sqrt{2} + \sqrt{2 + \frac{z^2}{a^2}}}.$$

Elles ne renferment qu'un paramètre $a\sqrt{2}$, qui est l'épaisseur e de la goutte infiniment large; les sections méridiennes des sphéroïdes infiniment larges sont donc des courbes semblables.

Ces équations sont établies par des calculs très simples, fondés sur ce double fait (à vérifier expérimentalement) que les gouttes caléfiées tendent à devenir planes et horizontales à leur sommet et qu'elles se raccordent avec la plaque chaude suivant un angle nul.

Pour établir qu'on est en droit d'envisager le phénomène de caléfaction comme un phénomène capillaire assez simple, il y a donc lieu de vérifier par des mesures sur les liquides à l'état sphéroïdal toutes les particularités des équations (I) et (II).

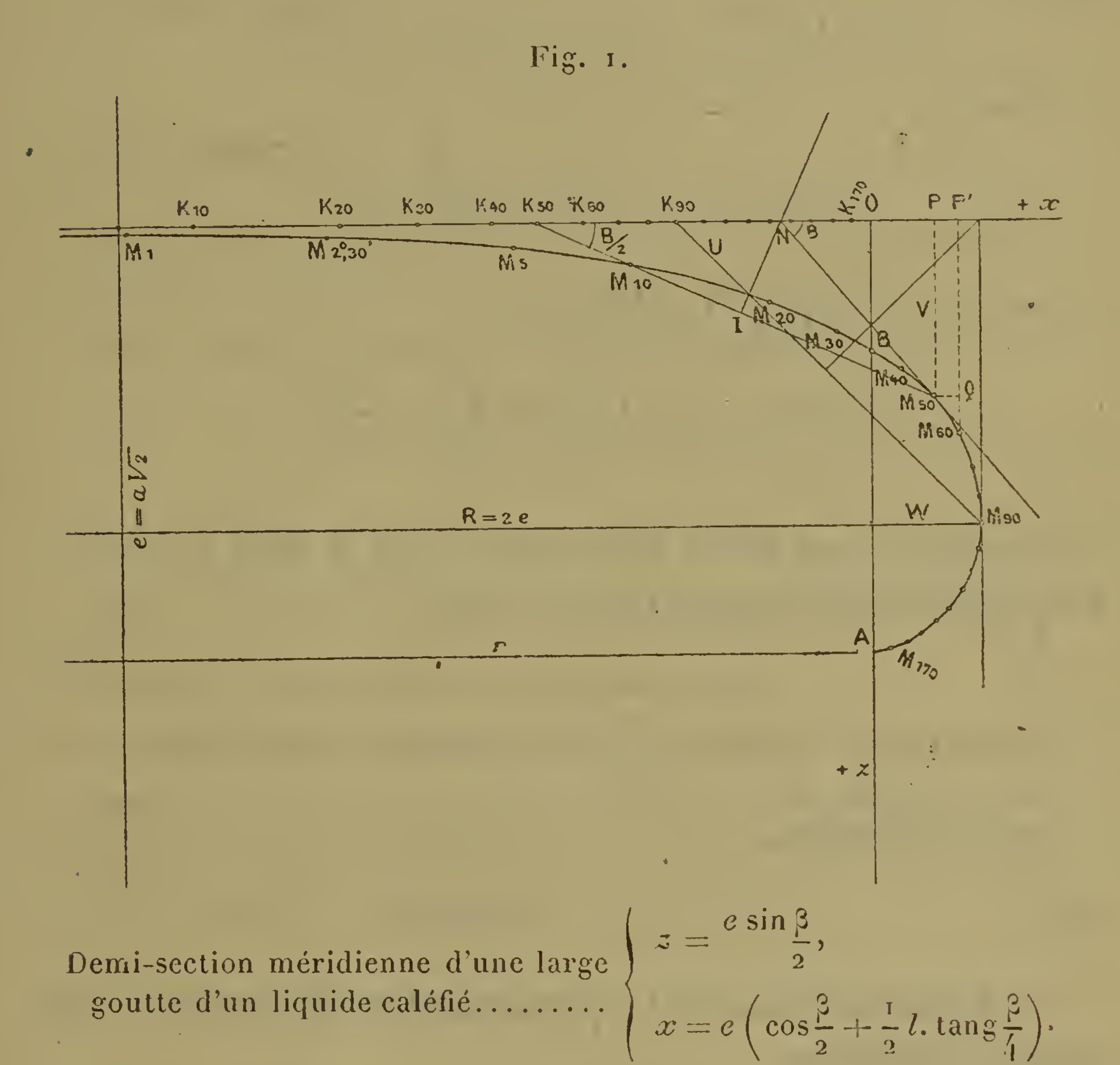
J'ai fait trois sortes de vérifications sur des liquides dont la tension superficielle est bien connue dans les conditions de l'expérience :

1° Mesure des épaisseurs qui doivent être $e = a\sqrt{2}$.

2° Mesure du poids d'une goutte de rayon équatorial R connu.

La goutte doit être, comme volume et poids, assimilable à un cylindre de hauteur e et de base πr^2, en appelant r le rayon du cercle de raccordement ; car l'aire de la sec-

Fig. 1.



Demi-section méridienne d'une large goutte d'un liquide caléfié.........
$$\left\{ \begin{aligned} z &= \frac{e \sin \beta}{2}, \\ x &= e\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\, l.\, \mathrm{tang}\frac{\beta}{4}\right). \end{aligned} \right.$$

tion méridienne est (dans l'hypothèse $\omega = 0$) un rectangle ayant pour base ce rayon du cercle de raccordement et pour hauteur l'épaisseur e de la goutte supposée infiniment large.

En effet,

$$\text{aire OBPM} = \int_0^x z\,dx = \int_0^x z\,dz \cot\beta$$

(*voir* triangle MQM′) ou

$$\frac{1}{2}\int_0^x dz^2 \cot\beta.$$

Mais

$$dz^2 = a^2 \sin\beta\, d\beta\,;$$

donc

$$\text{aire OBPM} = \frac{1}{2}\int a^2 \cos\beta\, d\beta = \frac{a^2}{2}\sin\beta.$$

Ainsi

$$\text{aire U} + \text{V} = \left(\frac{a^2}{2}\sin\beta\right)_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{a^2}{2}$$

(résultat utilisé par Wertheim) et

$$\text{aire V} + \text{W} = \left(\frac{a^2}{2}\sin\beta\right)_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} = -\frac{a^2}{2}.$$

Ces deux aires étant équivalentes, on a bien $U = W$. Le poids de la goutte est donc $\pi r^2 ed$.

Or

$$R - r = \varepsilon = x_{90} = e\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}\,l.\tan 22°,5\right) = 0,2665\,e.$$

On a finalement

$$\text{(IV)} \qquad p = \pi e\, d(R - 0,2665\, e)^2.$$

3° Superposition de la photographie des gouttes à la courbe théorique.

Il y avait lieu de réaliser un tracé graphique exact de cette courbe, à une échelle donnée, pour le comparer aux photographies convenablement agrandies, suivant la nature du liquide.

De là les déterminations suivantes :

Construction de la courbe par points. — Soit un point M de la courbe; traçons l'arc de cercle de centre M et de rayon $MK = e$.

L'équation (I)

$$z = e \sin \frac{\beta}{2}$$

nous montre que l'angle

$$\text{MKP} = \frac{\beta}{2}.$$

L'équation (II)

$$x = e \cos \frac{\beta}{2} + \frac{e}{2} l.\text{tang} \frac{\beta}{4}$$

nous donne

$$\text{OP} = \text{KP} + \frac{e}{2} l.\text{tang} \frac{\beta}{4} \quad \text{ou} \quad \text{OK} = -\frac{e}{2} l.\text{tang} \frac{\beta}{4}$$ (¹).

Le calcul numérique de OK est rapide :

$$\text{OK} = \frac{e}{2} 2,3025851 \text{ colog tang} \frac{\beta}{4}.$$

De chaque point K_β on tracera un arc de cercle de rayon e, et sur ce cercle, à partir de Ox, on prendra l'arc d'angle $\frac{\beta}{2}$, ce qui fournira le point M_β.

Construction de la tangente. — Pour la précision du tracé de ce graphique, si, du milieu I de KM, on élève à cette droite la normale IN, la droite NM d'inclinaison β est la tangente au point M.

LIMITE MINIMA DE LARGEUR A DONNER AUX GOUTTES.

Ici se présente une question importante à discuter au point de vue des expériences. Quelle est la limite minima de largeur à donner aux gouttes? c'est-à-dire : 1° à partir de quel diamètre pourra-t-on faire $\frac{1}{R'} = 0$? 2° à partir de quel diamètre, d'autre part, la goutte devient-elle plate au

---

(¹) OK représente, d'autre part, la longueur de l'arc AM comptée à partir du point de raccordement.

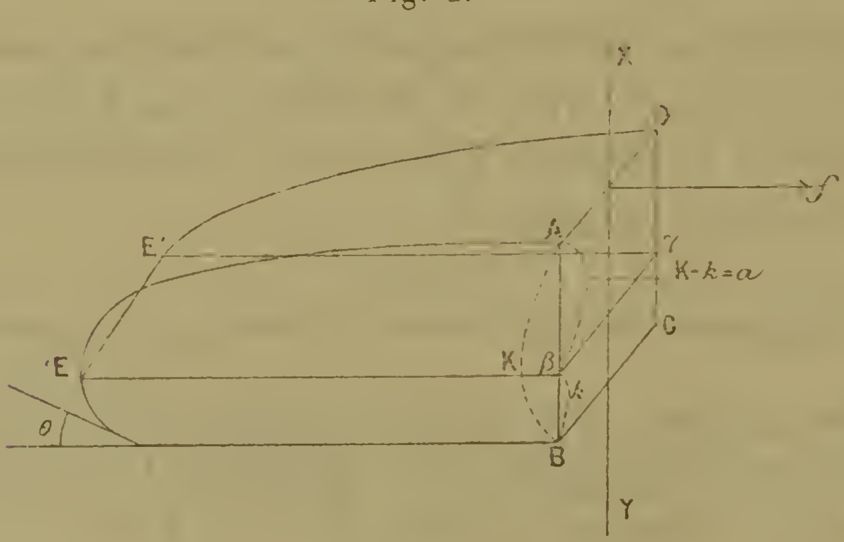
sommet, ou bien son sommet se trouve-t-il à une distance négligeable du plan xOy?

Édouard Desains mesurait des gouttes de mercure de 8^{cm} ou 9^{cm} de diamètre. Mais M. Quincke (1) se contentait de souffler dans un liquide des bulles d'air d'un rayon bien plus petit. Ses bulles, dans l'eau, ont un rayon qui varie entre 1^{cm} et $1^{cm},535$; dans le sulfure de carbone, entre $1^{cm},25$ et $1^{cm},75$; dans l'huile d'olive, entre $1^{cm},4$ et $1^{cm},7$; dans l'alcool absolu, elles ont $1^{cm},4$ environ; ses gouttes de mercure dans l'air ont $1^{cm},7$ environ.

Mais avec ces dimensions trop restreintes, quoique la goutte au sommet soit à peu près plate, elle n'a pas sa hauteur théorique $a\sqrt{2} = \sqrt{\frac{4f}{d}}$. Ceci tient surtout à l'approximation inadmissible $\frac{1}{R'} = 0$, ainsi que l'a démontré M. Worthington (2).

« En effet, étant donné un plan mené suivant l'axe XY de la goutte, considérons, avec M. Worthington, une tranche

Fig. 2.



découpée dans cette goutte par deux plans ABE, CDE', parallèles au premier, à égale distance de lui et à l'unité de

(1) *Poggendorff's Ann.*, t. CXXXIX, 1re Partie.
(2) *Philosophical Magazine*, t. XX, p. 51 à 66.

distance l'un de l'autre, et faisons, suivant l'axe, la section perpendiculaire ABCD.

» M. Quincke écrit qu'il y a équilibre entre la tension superficielle f et la pression hydrostatique sur le rectangle terminal de largeur $AD = 1$ et de hauteur $A\beta = K - k$. Il a donc

$$f = \frac{(K-k)^2 D}{2},$$

K étant la hauteur de la goutte, k celle de l'équateur.

» Or, la pression hydrostatique due à la pesanteur doit être augmentée de la pression de l'enveloppe due à un rayon de courbure b au sommet, et la force f doit être augmentée des composantes parallèles des tensions $\left(\text{dues au terme } \frac{1}{R'}\right)$ qui s'exercent tout le long de DE' et de AE, puisque la tranche n'est pas limitée par une surface cylindrique.

» De là l'équation d'équilibre posée par M. Worthington

$$f + f\int_0^{K-k} \frac{\sin\beta\, dz}{x} = \frac{(K-k)^2 D}{2} + \frac{2f}{b}(K-k),$$

et l'on a

$$f\int_0^{K-k} \frac{\sin\beta\, dz}{x} = f\,\frac{2\sqrt{2a}}{3R}\left(1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\right) = \frac{2f(K-k)}{3{,}282\,R}\ (^1)$$

en prenant pour a, dans ce terme de correction, la valeur mesurée $K - k$. R est ici le rayon de la goutte et x se compte à partir de l'axe de la goutte non rejeté à ∞.

» L'équation corrigée devient

$$(\text{V}) \qquad \frac{f}{D} = \frac{(K-k)^2}{2[1 + 2(K-k)C]},$$

(1) *Œuvres de Laplace*, t. IV, p. 535 ; 1845.

avec

$$\text{(VI)} \qquad C = \frac{1}{3,282\,R} - \frac{1}{b}$$

et

$$\text{(VII)} \qquad \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{16\sqrt{2}\,\pi x}{a^3}}\,\text{tang}\,\frac{\beta}{4} \times e^{-\left(\frac{x\sqrt{2}}{a} + 4\sin^2\frac{\beta}{4}\right)}$$

ou bien, pour $x = R$, $\beta = 90°$,

$$\text{(VII \textit{bis})} \qquad \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{16\sqrt{2}\,\pi R}{a^3}} \times 0,4142136 \times e^{-\left(\frac{R\sqrt{2}}{a} + 0,585788\right)},$$

dernière formule dans laquelle on substitue également à a sa valeur approximative $K - k$. »

Cela posé, il est à remarquer que le terme $\frac{1}{b}$ décroît très vite et devient négligeable pour des valeurs finies et même assez petites de R, ce qui n'arrive pas pour l'autre terme de signe contraire.

Le terme de correction C, négatif d'abord (pour des valeurs de R, il est vrai, où l'approximation même de la correction est insuffisante), s'annulera, puis croîtra vers un maximum positif et décroîtra enfin très lentement en tendant vers 0 pour R infini, comme le remarque Édouard Desains dans ses mesures des gouttes de mercure.

Afin de découvrir les conditions expérimentales dans lesquelles il faut se placer pour que les mesures des épaisseurs des gouttes caléfiées puissent servir à donner la valeur de la tension superficielle, je vais calculer par les formules précédentes de correction les épaisseurs successives d'une goutte caléfiée circulaire en fonction des valeurs croissantes de son rayon.

L'équation (V) peut s'écrire, au point de vue des me-

sures dont il s'agit de discuter la possibilité,

$$\frac{2f}{d} = \frac{K^2}{2} : \left(1 + \frac{2K}{\sqrt{2}} C\right)$$

[si l'on a dans la caléfaction, par suite de la nullité de l'angle de raccordement, $K = \sqrt{2}(K - k)$] ou enfin

$$\text{(VIII)} \qquad K^2 = \frac{4f}{d}(1 + CK\sqrt{2}),$$

formule dans laquelle on substituera à $\frac{f}{d}$ et à K, *dans le second membre,* les valeurs fournies par les expériences des tubes capillaires.

Pour l'eau, par exemple, à 100°, d'après MM. Wolf et Brunner, K serait $4^{mm},97$ et $4^{mm},99$: soit 5^{mm}.

Voici le Tableau des résultats de ce calcul :

Épaisseurs des gouttes circulaires de rayon fini.

Rayon des gouttes.	Valeurs de C.	Valeurs numériques du terme de correction CK pour l'eau à 100°.	Valeurs de K pour l'eau à 100°.
$\frac{R}{K} = 1$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{3,282} - \frac{1}{2,26}\right)$	mm $-0,138$	Valeurs pour lesquelles la correction elle-même est insuffisante.
$\frac{R}{K} = 1,40$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{4,594} - \frac{1}{4,251}\right)$	$-0,018$	
$\frac{R}{K} = 1,45$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{4,758} - \frac{1}{4,617}\right)$	$-0,006$	
$\frac{R}{K} = 1,48$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{4,857} - \frac{1}{4,850}\right)$	0	
$\frac{R}{K} = 1,50$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{4,92} - \frac{1}{5,01}\right)$	$+0,003$	
$\frac{R}{K} = 1,6$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{5,251} - \frac{1}{5,932}\right)$	$+0,022$	mm 5,07

Épaisseurs des gouttes circulaires de rayon fini (suite).

Rayon des gouttes.	Valeurs de C.	Valeurs numériques du terme de correction CK pour l'eau à 100°.	Valeurs de K pour l'eau à 100°.
		mm	mm
$\frac{R}{K}=1,7$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{5,579}-\frac{1}{7,029}\right)$	+0,037	5,13
$\frac{R}{K}=1,8$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{5,907}-\frac{1}{8,343}\right)$	+0,050	5,17
$\frac{R}{K}=1,9$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{6,235}-\frac{1}{9,918}\right)$	+0,060	5,20
$\frac{R}{K}=2$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{6,564}-\frac{1}{12,80}\right)$	+0,074	5,25
$\frac{R}{K}=2,5$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{8,20}-\frac{1}{28,71}\right)$	+0,087	5,298
$\frac{R}{K}=2,8$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{9,18}-\frac{1}{49,42}\right)$	+0,088	5,302
$\frac{R}{K}=2,9$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{9,51}-\frac{1}{59,32}\right)$	+0,089	5,305
$\frac{R}{K}=3$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{9,84}-\frac{1}{71,24}\right)$	+0,088	5,302
$\frac{R}{K}=3,1$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{10,17}-\frac{1}{85,61}\right)$	+0,087	5,298
$\frac{R}{K}=3,2$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{10,50}-\frac{1}{102,88}\right)$	+0,085	5,29
$\frac{R}{K}=3,5$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{11,48}-\frac{1}{179,3}\right)$	+0,082	5,282
$\frac{R}{K}=4$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{13,12}-\frac{1}{456}\right)$	+0,076	5,261
$\frac{R}{K}=8$	$\frac{1}{K}\left(\frac{1}{26,25}-\varepsilon\right)$	+0,038	5,13
$\frac{R}{K}=10$	$\frac{1}{K}\frac{1}{32,82}$	+0,030	5,105
$\frac{R}{K}=12$	$\frac{1}{K}\frac{1}{40}$	+0,025	5,08

En supposant *a priori* que les conditions exigées par

la théorie, valeur nulle de l'angle de raccordement, constance de la tension superficielle tout autour de la goutte, se rencontrent dans la caléfaction, on peut déduire de ce Tableau les circonstances dans lesquelles il faudra se placer pour tirer les valeurs exactes de f de l'épaisseur des gouttes mesurées, ou les corrections à faire s'il y a lieu.

1° Bien que pour $R = 1,5\,K$ l'épaisseur n'ait à subir aucune correction, il n'est pas prudent de se placer dans ce cas, parce que, à ce voisinage, l'approximation de la correction est elle-même douteuse et que, d'autre part, cette correction varie très vite avec les variations du rayon.

2° Pour les valeurs de R comprises entre $1,7\,K$ et $4\,K$, qui sont les limites entre lesquelles s'est tenu M. Quincke, on n'aura que des épaisseurs trop grandes, atteignant leur maximum pour $R = 3\,K$, et auxquelles il faudra faire subir la correction signalée par M. Worthington.

Il faudra, par conséquent, mesurer dans chaque cas le diamètre de la goutte. On pourra utiliser à cet effet la méthode par photographie instantanée.

Comme elle est un peu longue, je ne l'ai appliquée qu'à un seul liquide, l'eau, non point pour déterminer sa constante capillaire à 100°, qui est bien connue (Wolf, Brunner), mais pour justifier, au contraire, en m'appuyant sur la connaissance de cette constante, l'emploi de la caléfaction dans ce genre de mesures.

3° A partir de $R = 4\,K$, le terme de correction varie en raison inverse de R, puisque $\frac{1}{b}$ est absolument négligeable. Mais on voit qu'il faut un rayon voisin de 10 ou 12 K pour obtenir une approximation de l'épaisseur limite inférieure à $\frac{1}{50}$ de la quantité à mesurer, et qui fera connaître sans correction la tension superficielle à $\frac{1}{25}$ près de sa valeur, d'après la relation $\frac{2\,dK}{K} = \frac{df}{f}$.

Peut-on, d'après cette discussion, appliquer la méthode

des larges gouttes à la caléfaction et obtenir des résultats exacts, sans correction?

J'avais (¹) d'abord réalisé sur une très large plaque de platine, malheureusement trop mince d'autre part, des gouttes de 6^{cm} à 7^{cm} de diamètre analogues aux gouttes de mercure d'Édouard Desains.

Mais, dans ces conditions, je ne pouvais mesurer l'épaisseur qu'en faisant des sortes de sondages aux différents points, avec un système de deux tiges à pointes, mobiles dans un bouchon parallèlement l'une à l'autre, et qui formaient vernier quand l'une touchait la plaque et l'autre la surface de la goutte. La concordance des résultats par ce procédé rudimentaire était à peine de l'ordre des dixièmes de millimètre.

J'ai essayé alors de mesurer au cathétomètre les épaisseurs de gouttes beaucoup plus petites nécessairement, de 2^{gr} à 3^{gr} au plus, en faisant seulement croître la goutte jusqu'à ce que j'aie non pas une hauteur maxima qui ne serait pas la vraie hauteur, mais une épaisseur expérimentalement invariable.

La concordance de ces nouvelles mesures entre elles et avec les résultats fournis par les tubes capillaires m'a étonné. La raison de cette concordance est pourtant bien simple. Le phénomène de caléfaction place ici l'observateur, à son insu même, dans des conditions théoriques favorables.

Lorsqu'on produit en effet un sphéroïde d'un liquide fluide sur une plaque rouge bien plane, on le voit s'allonger elliptiquement, dès que la goutte dépasse un diamètre 4K. Or, imaginons que l'on coupe la goutte (*fig.* 2) par le plan médian perpendiculaire au grand axe de la section équatoriale, et qu'on considère la tranche comprise entre deux plans voisins parallèles à celui-là.

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 26 septembre 1887.

Cette tranche peut être regardée comme limitée par une surface cylindrique, pour laquelle on a, cette fois, le droit de faire $\frac{1}{R'} = 0$. Plus exactement, R'_{90} sera ici $\frac{a^2}{b}$, a et b étant le grand axe et le petit axe de la section elliptique équatoriale.

La section droite de ce cylindre est bien représentée par la courbe précédemment calculée (I, II), et c'est au graphique en question que nous pouvons légitimement nous adresser pour chercher quelle doit être la limite minima de largeur de la goutte.

Or, pour $\beta = 1^\circ$, on a

$$OK_1 = \frac{e}{2} \times 2,3015851 \text{ colog tang } 15'$$

ou bien

$$OK_1 = e \times 2,7181,$$

e étant l'épaisseur de la goutte.

Le point P_1 étant en retrait de K_1 d'une longueur sensiblement égale à e, on voit, comme le montre d'ailleurs le graphique, que le point M_1 est à une distance de l'axe Oz notablement inférieure à $2e$. Ce point M_1 fait donc partie du tracé graphique de la section transversale d'une goutte cylindrique de largeur $4e$. Or sa distance au plan limite xOy est $e \sin 30'$.

Donc une goutte suffisamment allongée et, de plus, quatre fois plus large que haute, se trouve géométriquement dans les conditions d'une goutte infiniment large, l'écart étant une fraction de l'épaisseur marquée par $\sin 30'$, soit 0,01 par défaut, approximation qui est du même ordre que celle des mesures.

Voilà pourquoi je me suis contenté de réaliser un graphique de largeur quadruple de la hauteur, qui doit représenter la section transversale d'une goutte de largeur $4e$, mais d'un allongement suffisant.

Je vais essayer de justifier les conséquences de cette exposition théorique par leur concordance avec les résultats de l'expérience.

DEUXIÈME PARTIE.

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA MÉTHODE.

Pour établir ces deux faits physiques qui sont la base de la méthode employée : 1° la nullité de l'angle de raccordement des gouttes avec la plaque; 2° la constance de la tension superficielle tout autour de la goutte, j'aurai recours aux procédés suivants :

I. Superposition de l'image photographique des gouttes à leur portrait théorique, avec même agrandissement.

II. Mesure sur les clichés des photographies instantanées : 1° des épaisseurs et des diamètres des *gouttes circulaires,* de rayon non infiniment grand, qui devront se rapprocher des données du Tableau de correction (p. 193 et 194); 2° des épaisseurs des sections transversale et longitudinale de *gouttes allongées,* épaisseurs qui devront être très voisines de l'épaisseur limite $a\sqrt{2}$, soit 5^{mm} pour l'eau à 100°.

III. Mesure au cathétomètre de l'épaisseur fixe qu'atteignent, dans la caléfaction, par suite de leur allongement spontané, les gouttes d'un certain nombre de liquides dont la tension superficielle est bien connue au voisinage de leur point d'ébullition.

IV. Essai de vérification par la mesure du poids des gouttes de rayon connu assez grand.

V. Examen stroboscopique de l'intervalle qui sépare la goutte de la plaque, afin de ne laisser aucun doute sur l'absence de toute action moléculaire entre le solide et le liquide.

Pour ces différentes recherches, j'ai fait construire une épaisse tablette de cuivre, de $0^m,2$ de large et $0^m,3$ de long, portée par quatre pieds à vis calantes et percée en son centre d'une ouverture carrée de 5^{cm} de côté; sur cette tablette, j'installe horizontalement la plaque à caléfaction, chauffée au-dessous par un bec Bunsen ou, au besoin, un chalumeau entretenu par une trompe soufflante. Cette plaque est en platine, de 6^{cm} de côté et de 3^{mm} d'épaisseur. Je l'ai rendue absolument plane et polie en la frottant à l'émeri très fin et ensuite à la potée d'étain sur une plaque de verre mouillée.

Cette grande épaisseur était utile pour l'empêcher de goder et de se refroidir trop vite, conditions indispensables dans certaines expériences.

Je dépose en son milieu un tout petit trépied en fil fin de platine de 1^{mm}, 2^{mm} ou 3^{mm} de haut, ou un petit support rectangulaire, de dimensions telles que, baigné complètement à l'intérieur de la goutte, il ne puisse ni la soulever ni la déformer ; suffisant pour maintenir la goutte en place, il a l'avantage de ne pas masquer l'intervalle entre celle-ci et la plaque.

I. — Superposition des photographies a la courbe théorique.

Pour obtenir des photographies instantanées susceptibles de mesure, voici comment j'ai opéré :

Je me servais d'un objectif un peu large de 17^{cm} de foyer et je prenais un tirage de 34^{cm}, de façon à avoir l'image d'une échelle métrique très sensiblement en vraie grandeur.

Pour éviter toute cause d'erreur sur ce point, j'installais au-dessus de la plaque chaude un micromètre sur verre argenté, tracé avec la machine à diviser : les clichés portent ainsi, à côté de l'image de la goutte, l'unité qui doit servir aux mesures. Ce micromètre avait encore deux

autres avantages : 1° facile à placer suivant la section méridienne de la goutte, il permettait une mise au point plus exacte et plus commode du contour apparent; 2° soutenu par une suspension bifilaire en fils de platine, il me fournissait un miroir bien vertical, au moyen duquel je pouvais obtenir à tout moment, même avec un simple porte-lumière, un faisceau de lumière solaire ou un faisceau de lumière électrique parallèle bien horizontal.

J'installais d'abord l'appareil photographique, en le réglant avec un niveau, dans ce faisceau de lumière, de façon à avoir l'image de l'objectif au centre de l'écran ; les vis calantes de la tablette à caléfaction permettaient ensuite de régler avec précision la position du petit trépied qui fixait la goutte au centre du même faisceau.

Les gouttes étaient colorées par des traces d'une solution de bichromate de potasse insuffisantes pour changer le moins du monde la tension superficielle, mais qui rendaient la goutte opaque pour les rayons chimiques.

Dans ces conditions, je pouvais me servir d'un obturateur instantané au $\frac{1}{30}$ de seconde environ, ce que j'ai constaté en photographiant un tout petit pendule en mouvement devant le micromètre.

Les premières images obtenues ainsi laissaient à désirer ; elles étaient doubles, fait que je craignais d'abord d'être forcé d'attribuer aux oscillations de la goutte, lorsqu'un hasard heureux me fit voir qu'il était dû au petit soubresaut produit par mon obturateur à trappe ; un obturateur à poire et à volets m'a donné immédiatement des images très nettes, toutes les fois que la goutte n'était pas animée de mouvements vibratoires, n'avait pas la forme étoilée bien connue. Ce cas fournit des images également étoilées du contour apparent; mais il est bien facile à éviter en enlevant le feu de dessous la plaque avant d'ouvrir l'obturateur.

J'ai réalisé, avec une cinquantaine de clichés ainsi obte-

nus, de nombreuses expériences de superposition qui m'ont fourni des résultats concordant parfaitement avec la théorie.

Les graphiques employés, tracés avec soin par la méthode indiquée plus haut, étaient faits pour des gouttes quatre fois plus larges que hautes, aux échelles 20^{cm}, 10^{cm} et 5^{cm} pour l'épaisseur.

Je me suis adressé au début à des gouttes d'eau froide sur verre enfumé qui, pour être également quatre fois plus larges que hautes, devaient peser $1^{gr},60$ et s'obtenaient avec 32 gouttes du compte-gouttes Duclaux.

Avec les grossissements linéaires $\frac{200}{5,54} = 36$, puis 19 et 9, la superposition devait être parfaite : c'est ce qui eut lieu pour l'ensemble du contour; mais il y avait toujours des perturbations au point de raccordement, difficile d'ailleurs à saisir exactement. Au contraire, avec les photographies des gouttes caléfiées, la coïncidence s'obtient parfaitement, même en ce point.

Pour ce genre de vérification, afin de rendre bien visible le point même de raccordement, j'ai réalisé quelques clichés présentant aussi l'image de la goutte par réflexion dans la plaque; j'inclinais à cet effet très faiblement l'axe de l'objectif sur le faisceau lumineux : de là un point de rebroussement sur la ligne lumineuse séparant la goutte de la plaque, qui permet de mesurer, soit directement, soit par agrandissement, la différence $R - r$. Cette différence devait être, et est en effet, pour les gouttes d'eau à 100°, $x^{90} = 1^{mm},33$.

Dans ces mesures par projection, le graphique d'agrandissement 40 était fixé au-dessous d'une échelle métrique sur une planche à lavis dont le support permettait un déplacement facile d'avant en arrière, de haut en bas et de droite à gauche. On projetait d'abord le micromètre des clichés photographiques pour réaliser l'agrandissement

voulu, et la superposition avait alors lieu d'elle-même.

Sans doute, la simple comparaison des photographies de trois gouttes (mercure sur verre, eau froide sur noir de fumée et eau en caléfaction) peut faire soupçonner la nullité de l'angle de raccordement pour ce dernier cas.

Mais, afin de conserver des preuves matérielles d'une démonstration plus exacte, c'est-à-dire des preuves matérielles de la superposition parfaite de l'image photographique et du portrait géométrique des gouttes en caléfaction, j'ai réalisé des agrandissements des photographies.

Je me suis servi d'une chambre universelle à agrandissement, d'un tirage de 2^m, à laquelle j'ai adapté un large objectif à foyer assez court, de 14^{cm}, qui me permettait au besoin un agrandissement 13.

Si l'on compare, par exemple, la photographie amplifiée de la goutte *circulaire* n° VI au graphique de même agrandissement, on constate les deux faits suivants : 1° il y a coïncidence des deux contours sur les bords de la goutte jusqu'au point de raccordement; 2° le sommet du profil photographié dépasse légèrement le profil géométrique, ici de $\frac{1}{25}$ de l'épaisseur, tandis que les sections transversales des gouttes elliptiques offrent au contraire la superposition complète.

En prenant pour unités les divisions du cliché, j'ai vérifié sur ce même cliché, avec le cathétomètre, l'exactitude de toutes les dimensions de cette photographie :

1° Épaisseur, 5,18 [c'est une goutte circulaire (1) de diamètre 19,58)].

2° Distance de l'ordonnée de raccordement au bord de la goutte

$$x_{90} = 1,33.$$

3° La distance du point de raccordement au bord de la

(1) *Voir* Tableau de correction, p. 193 et 194.

goutte, comptée suivant Oz, est à peu près égale à la distance de l'équateur au sommet, 3,52, ainsi que cela doit avoir lieu, puisque, pour

$$z = a(\sqrt{2} - 1),$$

on a

$$\frac{\beta}{2} = 17^\circ\, 1'\, 10'',$$

qui vérifie l'équation

$$x = 0 = e\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\, l.\tang\frac{\beta}{4}\right).$$

4° Enfin, on peut vérifier graphiquement sur le cliché que la distance de l'équateur au haut de la goutte est bien à l'épaisseur totale dans le rapport du côté d'un carré à sa diagonale.

Parmi ces mesures, la seule importante, d'ailleurs, au point de vue de l'angle de raccordement, est évidemment la mesure de $R - r$, qui doit être $x_{90} = 1,33$; car, au sommet de cet angle, contrairement à ce qui arrive pour z, x varie beaucoup pour une petite variation de β.

En effet :

1° De (I), on tire

$$dz = e\cos\frac{\beta}{2}\frac{d\beta}{2}.$$

Un angle $\beta = 160^\circ$ serait à peu près la limite que l'on pourrait ici nier avec certitude; elle donnerait pour l'eau à 100° une épaisseur de $4^{mm},89$.

Du reste, la variation d'épaisseur par degré au voisinage de la plaque serait

$$\frac{dz}{d\beta} = \frac{\pi}{180}\,\frac{1}{2}\, e\sin 10^\circ,$$

d'où

$$\log dz = \bar{3},0768750, \text{ pour } d\beta = 1^\circ,$$

soit

$$dz = 0^{mm},0075$$

par une variation de 1° dans l'angle de raccordement.

2° Au contraire, de l'équation (II) on tire

$$dx = e\left(\frac{1}{2\sin\frac{\beta}{2}} - \sin\frac{\beta}{2}\right)\frac{d\beta}{2};$$

vers 180°, on a

$$\frac{dx}{1^\circ} = \frac{\pi}{180}\frac{e}{2}\left(\frac{1}{2} - 1\right),$$

soit, pour la variation par 1°,

$$dx = 0^{mm},028,$$

qui est plus de $\frac{1}{50}$ de la quantité à apprécier.

II. — Mesure des épaisseurs des gouttes d'eau photographiées.

Si les déterminations précédentes sont suffisantes pour établir la valeur nulle de l'angle de raccordement, celles qui suivent pourront être regardées comme servant à prouver la constance de la tension superficielle tout le long de la goutte, quoique celle-ci soit plongée dans une atmosphère qui ne paraît pas absolument homogène.

Pour ces mesures des épaisseurs, je distinguerai deux cas : celui des gouttes circulaires et celui des gouttes allongées.

1° *Gouttes circulaires.*

Sur une plaque qui reste chaude après l'enlèvement de la flamme, on peut obtenir des gouttes qui se maintiennent circulaires et ne soient pas traversées par les bulles de la vapeur sous-jacente, jusqu'à un rayon voisin de 2 *e*, c'est-à-dire, pour l'eau, jusqu'à un diamètre de 2^{cm}; quoique pourtant celles qui se forment le mieux sont celles d'un diamètre de 17^{mm} à 19^{mm}.

Dans ces limites, nous avons vu précédemment que l'épaisseur varie assez vite avec le rayon.

Si donc ce cas n'est pas pratique pour les applications, pour les mesures des tensions superficielles inconnues, il est au contraire intéressant à étudier au point de vue théorique : il peut nous démontrer plus exactement que tout autre, par la concordance des mesures et des nombres calculés, la possibilité d'appliquer avec précision le phénomène de caléfaction aux recherches de capillarité.

Voici le Tableau de ces hauteurs calculées et mesurées :

Gouttes circulaires de petit diamètre.

Numéros des gouttes.	Mesure en millimètres de 20 divisions du micromètre.	Mesures sur le cliché en millimètres. Diamètres.	Mesures sur le cliché en millimètres. Épaisseurs.
	mm	mm	mm
(I)...........	20,18	17,10	5,06
(II)...........	19,90	17,34	5,08
(III)...........	20,66	18,24	5,30
(IV)...........	20	18,84	5,17
(V)...........	21,92	20,92	5,69
(VI)...........	21,12	20,68	5,58
(VII)...........	22,08	21,80	5,80
(VIII).........	20,06	23,14	5,26

Numéros des gouttes.	Mesures du cliché en divisions du micromètre ou de la goutte en millimètres. Diamètres.	Mesures du cliché en divisions du micromètre ou de la goutte en millimètres. Épaisseurs.	Nombres théoriques (Tableau de correction, p. 193 et 194). Épaisseurs.	Nombres théoriques (Tableau de correction, p. 193 et 194). Diamètres.
	mm	mm	mm	mm
(I).........	17,06	5,04		
(II).........	17,42	5,11	5,13	17
(III).........	17,65	5,13		
(IV).........	18,84	5,17	5,17	18
(V).........	19,08	5,19	5,20	19
(VI).........	19,58	5,18		
(VII).......	19,74	5,25	5,25	20
(VIII)......	23,14	5,27	5,27	23

On pourra objecter que, dans quelques-unes de ces photographies, une légère pénombre du contour supérieur, due à une mise au point imparfaite résultant des déplacements de la goutte, peut laisser de l'indétermination aux mesures d'épaisseur.

Ces mesures ont été faites sur le cliché placé bien verticalement devant la lunette du cathétomètre. Or, en suivant avec soin le contour de la goutte dans le champ de la lunette, on pouvait toujours dans ce cas, par le sentiment de la continuité, voir le véritable trait à viser.

D'ailleurs, la plupart des gouttes ne présentent pas ce défaut. Je me suis attaché à l'éviter dans les dernières expériences, et particulièrement pour les gouttes elliptiques, de la façon suivante. Je traçais sur la plaque de platine deux traits en diagonale, au point de rencontre desquels se dressait une pointe fine dont j'établissais la mise au point. Je plaçais le micromètre exactement au-dessus de cette pointe, et ensuite le milieu du petit trépied dans le plan du même micromètre. Enfin, je n'ouvrais l'obturateur instantané que lorsque la goutte était non seulement bien calme, mais encore symétriquement placée par rapport au trépied resté immobile.

Les mesures du Tableau précédent montrent, je crois, avec une exactitude inespérée, que les gouttes produites par caléfaction satisfont aux conditions exigées par la théorie, puisqu'elles satisfont aux valeurs que prévoit la correction de Worthington. L'écart même de la goutte (1) coïncide avec l'inexactitude de la correction pour cette trop petite goutte.

Il reste à établir maintenant que, si le phénomène de caléfaction ne peut pas fournir commodément des gouttes liquides infiniment larges de hauteur mesurable au cathétomètre, à cause des bulles de vapeur qui les traversent ou les secouent, cette vapeur sous-jacente a, d'autre part,

l'avantage de faire prendre aux gouttes une forme allongée qui leur donne la hauteur des gouttes infiniment larges.

2° *Gouttes elliptiques.*

Lorsqu'un sphéroïde produit sur une plaque bien plane a atteint un rayon voisin de $2e$, pour l'eau, un peu plus petit pour les liquides très fluides, et un peu plus grand pour les liquides visqueux, il présente la forme étoilée bien connue, surtout si l'agitation due à la source de chaleur la favorise; puis, quand on augmente la quantité de liquide, il s'allonge en goutte de forme plus ou moins elliptique, dont les axes se déplacent et alternent dans un mouvement visible.

A partir de ce moment, j'ai pu constater au cathétomètre que la hauteur du sommet de la goutte ne change plus d'une façon appréciable et présente la valeur de l'épaisseur limite des gouttes infiniment larges.

J'ai essayé de rendre le fait manifeste sur un assez grand nombre de photographies des deux sections principales d'une pareille goutte.

A cet effet, je maintenais la section à reproduire perpendiculaire à l'axe de l'objectif au moyen du petit trépied de platine. La photographie une fois prise dans un sens, pour une goutte donnée, bien observée d'ailleurs, je faisais tourner le trépied de 90° et, par quelques additions de liquide avec un compte-gouttes, je compensais approximativement la perte par évaporation, avant de prendre l'image de la seconde section.

On a ainsi, presque exactement, les deux profils principaux d'une même goutte. J'ai essayé en vain, avec des trépieds de près de 4^{cm} de long, d'obtenir ainsi, par dilatation forcée de la membrane superficielle, des gouttes plus longues que celles qui se forment spontanément sur la plaque : ou bien elles s'étiraient en un cylindre de section

transverse bien trop peu large et avec une épaisseur par conséquent trop petite, ou bien elles se déformaient complètement avec un contour apparent horizontal très irrégulier. Je n'ai donc gardé pour les mesures que les clichés de gouttes pareilles à celles que fournit la caléfaction par elle-même. Je citerai quatre exemples de ces gouttes, dont voici les mesures, faites toujours au cathétomètre sur les clichés disposés bien verticalement :

Dimensions des gouttes elliptiques.

Numéros des gouttes.		Mesures en millimètres de 20 divisions du micromètre.	Mesures en millimètres sur le cliché. Diamètres grand.	petit.	Épaisseur.	Mesures du cliché en divisions du micromètre ou de la goutte en millim. Diamètres grand.	petit.	Épaisseur.
9.	IX. Section longitudinale.	mm 22	39,14	»	5,52	35,58	»	5,01
	IX'. Section transversale..	22,08	»	21,06	5,49	»	19,07	4,97
10.	X. Section longitudinale.	22,46	27,30	»	5,64	24,31	»	5,02
	X'. Section transversale..	22,45	»	20,90	5,62	»	18,61	5,00
11.	XI. Section longitudinale.	20	»	»	»	26,57	»	4,98
	XI'. Section transversale..	20	»	»	»	»	18,58	4,95
12.	XII. Section longitudinale.	20	»	»	»	25,80	»	4,96
	XII'. Section transversale..	20	»	»	»	»	19,54	4,94

Il n'est pas étonnant que ces gouttes allongées nous donnent le même résultat qu'une goutte large, c'est-à-dire qu'une goutte de 9^{cm} à 10^{cm} de diamètre. On sait, en effet, que le rayon de courbure, au sommet B d'une ellipse d'axes a et b, est $\frac{a^2}{b}$. Par conséquent, à l'extrémité du petit axe de l'ellipse équatoriale de la goutte (9), par exemple, le rayon de courbure est

$$R' = \frac{35,58^2}{19,07} = 66^{mm},08.$$

La section transverse IX', dont la largeur est d'ailleurs bien voisine de $4e$, est donc en tout assimilable à la courbe théorique représentée par le graphique (I).

Dans l'équation $\frac{2z}{a^2} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$, la courbure $\frac{1}{R'}$ est, cette fois, négligeable par rapport à $\frac{1}{R}$: ainsi, par exemple, pour le point $(x_{90}\, z_{90})$, on a

$$z_{90} = a$$

et, par suite,

$$R_{90} = \frac{a}{2} = \frac{e}{2\sqrt{2}} = \frac{5^{mm}}{2,83} = 1^{mm},76;$$

d'où

$$\frac{R'_{90}}{R_{90}} = 37,5.$$

La concordance des mesures subsiste d'ailleurs encore pour les gouttes suivantes, quoique le quotient $\frac{a^2}{b}$ soit plus petit.

On objectera que les hauteurs trouvées devraient être un peu plus grandes que la hauteur limite, de $\frac{1}{50}$ environ, soit $5^{mm},08$ à $5^{mm},10$ (*voir* Tableau de correction, p. 193 et 194), tandis que nous trouvons les hauteurs presque exactes, bien voisines de 4,97 donné par les mesures de Wolf, et 4,99 par celles de Brunner et Mendeleef. Cela tient à

deux causes d'erreur très faibles, à peu près constantes et de sens contraire, qui doivent se compenser toujours :

1° La courbure de la section transverse produit encore une dépression de $\frac{1}{100}$ de l'épaisseur, ainsi qu'on l'a montré à propos de la construction du graphique, et 2° la non-cylindricité absolue de la goutte produit encore aussi, ainsi qu'il vient d'être rappelé, un exhaussement de $\frac{1}{50}$ de l'épaisseur.

Le tout doit donc se réduire à une erreur théorique à peu près constante, égale à $\frac{1}{100}$ de la quantité à mesurer, erreur qui correspond bien aux écarts d'expériences, c'est-à-dire à 4 ou 5 centièmes de millimètre en moyenne.

La mesure des épaisseurs *devenues fixes* des gouttes caléfiées, sur une plaque bien plane, me paraît donc se prêter à la mesure, sans correction, de la tension superficielle des liquides.

Pour achever la justification de cette méthode, j'ai fait la mesure directe de ces épaisseurs au cathétomètre, pour un certain nombre de liquides de constante capillaire déjà connue, à leur point d'ébullition.

III. — Mesure directe de l'épaisseur limite des gouttes.

Je me suis adressé aux liquides dont la constante capillaire a été mesurée avec soin par d'autres méthodes, à la température de caléfaction à l'air libre, c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition.

L'eau est de tous les liquides celui dont la tension superficielle aux températures élevées est le mieux connue depuis les expériences si précises de M. Wolf [1].

Je ne connais d'autres données sur ce sujet que celles de Emmett [2], relatives à l'eau, l'alcool et l'acide sulfurique ;

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX ; 1857.
(2) *Philosophical Magazine*, t. I, p. 115 ; 1817.

de Frankenheim ([1]), sur l'alcool, l'éther ordinaire, l'éther acétique, le sulfure de carbone; de Brunner ([2]), sur l'eau, l'éther et l'huile d'olive; enfin, celles plus récentes de M. Mendeleef ([3]), sur l'eau, les alcools méthylique, éthylique, amylique, l'acétate d'éthyle, l'éther éthylique et l'iodure d'éthyle aux températures d'ébullition.

Je me suis servi comme termes de comparaison des résultats de M. Mendeleef, le nombre qu'il donne pour l'eau à 100°, $4^{mm},994$, se rapprochant excessivement de celui qu'on déduit de l'extension de la formule de M. Wolf et de la densité d'après Despretz, soit $4^{mm},974$.

Pour cette mesure, la disposition expérimentale qui m'a donné les résultats les plus constants, avec un écart maximum inférieur à $0^{mm},05$, est la suivante :

Le sphéroïde était produit comme dans les expériences de photographie, avec cette précaution d'éclairer la goutte par la lumière diffuse d'un écran blanc, afin d'éviter les illusions de contours trompeurs dus à des réflexions irrégulières et de pouvoir viser avec certitude le vrai contour apparent; il n'était guère possible de préciser ce contour au moyen de poussières, qui semées sur la goutte sont entraînées dans un mouvement tangentiel à sa surface.

Pendant qu'un aide entretient le sphéroïde avec une pipette, je vise son bord supérieur avec la lunette du cathétomètre, en m'assurant pendant un temps convenable du contact du fil horizontal du réticule avec ce bord supérieur devenu invariable. La lecture de la première position de la lunette étant faite, je l'abaisse jusqu'au contact du même fil avec le bord supérieur du petit trait lumineux qui s'aperçoit toujours très nettement entre la goutte et la plaque, trait lumineux qui sépare du reste la goutte de

---

([1]) *Poggendorff's Ann.*, t. LXXII, p. 177; 1847.
([2]) *Ibid.*, t. LXX; 1847.
([3]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L et LI.

son image et qu'il est très facile, par conséquent, de pointer exactement. Ce procédé m'a donné des résultats bien plus constants que celui que j'avais adopté d'abord et qui consistait à amener la pointe d'une tige verticale à crémaillère en contacts successifs avec la goutte et la plaque. J'ai aussi noté parfois la position de la petite image d'une bougie qui dessine l'équateur, afin d'avoir a au lieu de $a\sqrt{2}$.

Voici les résultats de cette comparaison :

Épaisseur mesurée d'une goutte d'eau en caléfaction.

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte.	Base de la goutte.	Hauteur.	Différences.	Carrés des différences.
	mm	mm	mm	mm	
1...	666,70	— 661,68	= 5,02	+ 0,026	0,000676
2...	666,72	— 661,76	= 4,96	— 0,034	0,001156
3...	666,74	— 661,74	= 5	+ 0,006	0,000036
4...	666,88	— 661,86	= 5,02	+ 0,026	0,000676
5...	666,78	— 661,80	= 4,98	— 0,014	0,000196
6...	666,78	— 661,76	= 5,02	+ 0,026	0,000676
7...	666,78	— 661,78	= 5	+ 0,006	0,000036
8...	665,86	— 660,88	= 4,98	— 0,014	0,000196
9...	665,66	— 660,70	= 4,96	— 0,034	0,001156
10...	665,72	— 660,74	= 4,98	— 0,014	0,000196
		Somme...	49,92	$\Sigma e^+ = 0,090$	$\Sigma e^2 = 0,005$
		Moyenne.	4,992	$\Sigma e^- = 0,110$	

On a donc, pour apprécier la précision des mesures,

$$\text{EM} = \begin{cases} \text{Erreur moyenne (positive)} = 0^{\text{mm}},018, \\ \text{Erreur moyenne (négative)} = 0^{\text{mm}},022; \end{cases}$$

$$\text{EMC} = \text{Erreur du moyen carré} = 0^{\text{mm}},0233 = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{10}};$$

$$\text{EP} = \begin{cases} \text{Erreur probable déduite de EM}^+ = 0^{\text{mm}},015, \\ \text{Erreur probable déduite de EMC} = 0^{\text{mm}},0155; \end{cases}$$

Module de convergence déduit de EM = 0,0319,

Module de convergence déduit de EMC = 0,0329.

La colonne intitulée *Différences* donne les différences des épaisseurs mesurées et de l'épaisseur $4^{mm},994$, calculée d'après M. Mendeleef, résultat dont elles se rapprochent un peu plus que de celui qu'on déduit de la formule de M. Wolf. Le plus grand écart est, on le voit, de $0^{mm},034$ par défaut.

Les deux valeurs calculées de l'erreur probable étant presque identiques, on voit que les nombres trouvés satisfont à la loi de fréquence des erreurs accidentelles.

Les quatre dernières expériences ont, du reste, été faites par des observateurs différents, ainsi qu'un certain nombre de celles qui seront données par la suite.

Dans l'expérience n° 7, la position de l'équateur, figurée par l'image virtuelle d'une flamme, était 663,22; d'où, pour a, la valeur $3^{mm},56$. Or $\frac{5^{mm}}{\sqrt{2}} = 3^{mm},54$.

Éther acétique.

Les épaisseurs des sphéroïdes doivent être, d'après M. Mendeleef,

$$e_0 = 3^{mm},3717, \qquad e_{74} = 3^{mm},003.$$

J'ai obtenu les résultats suivants :

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte. (mm)	Base de la goutte. (mm)	Épaisseurs. (mm)	Différences. (mm)	Carrés des différences.
1...	664,70	— 661,70	= 3	— 0,003	0,000009
2...	664,72	— 661,74	= 2,98	— 0,023	0,000529
3...	664,82	— 661,78	= 3,04	+ 0,037	0,001369
4...	664,90	— 661,82	= 3,08	+ 0,077	0,005929
5..	664,84	— 661,84	= 3	— 0,003	0,000009
6...	665,24	— 662,20	= 3,04	+ 0,037	0,001369
7...	665,13	— 662,07	= 3,06	+ 0,057	0,003249
8...	665,06	— 662,04	= 3,02	+ 0,017	0,000289
9...	665,06	— 662,06	= 3	— 0,003	0,000009
10...	665,08	— 662,07	= 3,01	+ 0,007	0,000049
		Somme...	30,23	$\Sigma e^+ = 0,232$	$\Sigma e^2 = 0,012820$
		Moyenne.	3,023	$\Sigma e^- = 0,032$	

d'où l'on conclut

$$\mathrm{EM}^{+} = 0^{\mathrm{mm}},038,$$
$$\mathrm{EM}^{-} = 0^{\mathrm{mm}},008;$$
$$\mathrm{EMC} = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{10}} = 0,036;$$

EP = 0,024 déduite de EMC;

Module de convergence = 0,050 déduit de EMC.

Ces erreurs ne satisfont pas absolument à la loi de fréquence des erreurs accidentelles; mais le résultat le plus probable ne diffère que de $0^{\mathrm{mm}},02$ du nombre de M. Mendeleef, soit de $\frac{1}{150}$ de la grandeur à mesurer.

Alcool amylique.

Les épaisseurs des sphéroïdes doivent être, d'après M. Mendeleef,

$$e_{15} = 3^{\mathrm{mm}},465 \qquad \text{et} \qquad e_{131} = 3^{\mathrm{mm}},033.$$

Voici le Tableau des mesures effectuées :

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte.	Base de la goutte.	Épaisseurs.	Différences.	Carrés des différences.
	mm	mm	mm	mm	
1...	664,88	— 661,90	= 2,98	— 0,05	0,0025
2...	665	— 661,90	= 3,10	+ 0,07	0,0049
3...	664,92	— 661,96	= 2,98	— 0,05	0,0025
4...	664,96	— 661,96	= 3	— 0,03	0,0009
5...	664,90	— 661,87	= 3,03	0	0
6...	664,92	— 661,88	= 3,04	+ 0,01	0,0001
7...	664,96	— 661,98	= 2,98	— 0,05	0,0025
8...	665,12	— 662,08	= 3,04	+ 0,01	0,0001
9...	665,16	— 662,12	= 3,04	+ 0,01	0,0001
10...	665,20	— 662,16	= 3,04	+ 0,01	0,0001
		Somme...	30,23	$\Sigma e^{+} = 0,11$	$\Sigma e^2 = 0,0137$
		Moyenne .	3,023	$\Sigma e^{-} = 0,18$	

d'où l'on conclut

$$EM^+ = 0^{mm},020,$$
$$EM^- = 0^{mm},045;$$
$$EMC = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{10}} = 0,037;$$
$$EP = 0,025 \text{ déduite de EMC};$$
$$\text{Module de convergence} = 0,050.$$

La moyenne ne diffère d'ailleurs que de $0^{mm},01$ du nombre de M. Mendeleef, soit de $\frac{1}{300}$ de la grandeur à mesurer.

Alcool méthylique.

Les épaisseurs des sphéroïdes doivent être, d'après M. Mendeleef,

$$e_{68} = 3^{mm},205.$$

Voici le Tableau des mesures :

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte.	Base de la goutte.	Épaisseurs.	Différences à la moyenne.	Carrés des différences.
	mm	mm	mm	mm	
1...	701,40	— 698,16	= 3,24	+ 0,025	0,000625
2...	701,46	— 698,28	= 3,18	— 0,035	0,001225
3...	701,50	— 698,29	= 3,21	— 0,005	0,000025
4...	701,60	— 698,37	= 3,23	+ 0,015	0,000225
5...	701,60	— 698,36	= 3,24	+ 0,025	0,000625
6...	701,56	— 698,34	= 3,22	+ 0,005	0,000025
7...	701,58	— 698,38	= 3,20	— 0,015	0,000225
8...	701,52	— 698,34	= 3,18	— 0,035	0,001225
9...	701,58	— 698,35	= 3,23	+ 0,015	0,000225
10...	701,57	— 698,35	= 3,22	+ 0,005	0,000025
		Somme...	32,15	$\Sigma e^+ =$ 0,090	$\Sigma e^2 =$ 0,004450
		Moyenne.	3,215	$\Sigma e^- = -$ 0,090	

d'où l'on déduit

$$EM = 0^{mm},018,$$
$$EMC = 0^{mm},021\,;$$
$$EP \text{ tiré de } EM = 0,015,$$
$$EP \text{ tiré de } EMC = 0,014\,;$$
$$\text{Module de convergence} = 0,029.$$

La moyenne diffère de $0^{mm},01$ du nombre de M. Mendeleef, soit de $\frac{1}{300}$ de la grandeur à mesurer, et d'une quantité plus petite que l'erreur probable.

Alcool éthylique absolu.

Les épaisseurs des sphéroïdes doivent être, d'après M. Mendeleef,

$$e_{78} = 3^{mm},20.$$

Voici le Tableau des mesures :

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte.	Base de la goutte.		Épaisseurs.	Différences.	Carrés des différences.
	mm	mm		mm	mm	
1...	701,48	— 698,28	=	3,20	0	0
2...	701,46	— 698,25	=	3,21	+ 0,01	0,0001
3...	701,50	— 698,30	=	3,20	0	0
4...	701,48	— 698,29	=	3,19	— 0,01	0,0001
5...	701,47	— 698,30	=	3,17	— 0,03	0,0009
6...	701,48	— 698,28	=	3,20	0	0
7...	701,50	— 698,28	=	3,22	+ 0,02	0,0004
8...	701,56	— 698,33	=	3,23	+ 0,03	0,0009
9...	701,54	— 698,34	=	3,20	0	0
10...	701,50	— 698,28	=	3,22	+ 0,02	0,0004
		Somme...		32,04	$\Sigma e^{+} = 0,08$	$\Sigma e^2 = 0,0028$
		Moyenne.		3,20	$\Sigma e^{-} = 0,04$	

d'où l'on conclut

$$EM^{+} = 0,02,$$
$$EM^{-} = 0,02;$$
$$EMC = 0,017;$$

EP déduit de EM = 0,016,

EP déduit de EMC = 0,013;

Module de convergence déduit de EMC = 0,0272.

Ici la moyenne est exactement le nombre de M. Mendeleef, et ces expériences, ayant été faites en dernier lieu, avec une plus grande habitude des mesures, présentent un plus faible module de convergence.

Éther ordinaire anhydre.

Les épaisseurs des sphéroïdes doivent être, d'après M. Mendeleef,

$$e_{35} = 2^{\text{mm}},956.$$

J'ai obtenu les résultats suivants :

Nos d'ordre.	Sommet de la goutte.	Base de la goutte.	Épaisseurs.	Différences à la moyenne.	Carrés des différences.
	mm	mm	mm	mm	
1...	702,26	— 699,32	= 2,94	— 0,01	0,0001
2...	702,36	— 699,40	= 2,96	+ 0,01	0,0001
3...	702,33	— 699,34	= 2,99	+ 0,04	0,0016
4...	702,36	— 699,40	= 2,96	+ 0,01	0,0001
5...	702,34	— 699,40	= 2,94	— 0,01	0,0001
6...	702,29	— 699,36	= 2,93	— 0,02	0,0004
7...	702,22	— 699,26	= 2,96	+ 0,01	0,0001
8...	702,26	— 699,33	= 2,93	— 0,02	0,0004
9...	702,34	— 699,38	= 2,96	+ 0,01	0,0001
10...	702,30	— 699,36	= 2,94	— 0,01	0,0001
		Somme...	29,51	$\Sigma e^{+} = 0,08$	$\Sigma e^{2} = 0,0031$
		Moyenne.	2,95	$\Sigma e^{-} = 0,07$	

d'où l'on conclut

$$EM^{+} = 0,016,$$
$$EM^{-} = 0,014;$$
$$EMC = 0,018;$$
$$EP = 0,012;$$

Module de convergence déduit de EMC = 0,0251.

La vérification est aussi exacte que pour l'alcool absolu.

Les résultats de ces diverses séries d'expériences sont, on le voit, d'autant plus concordants entre eux et avec ceux donnés par les tubes capillaires que le liquide est plus fluide. Il suffit de comparer les nombres relatifs à l'éther, l'éther acétique, les premiers alcools, avec ceux qui concernent l'alcool amylique. Ceci tient à l'allongement plus facile de la goutte. Il est presque impossible en effet d'obtenir une goutte d'éther circulaire de rayon $2e$; avec la glycérine et l'acide sulfurique, au contraire, les gouttes n'ont aucune tendance à devenir elliptiques; aussi les nombres qu'on obtiendra pour ces liquides auraient peut-être besoin d'être corrigés, comme dans les expériences de M. Quincke.

Quoi qu'il en soit, la comparaison qui précède me paraît justifier, elle aussi, l'application de ce mode de mesure à la détermination des tensions superficielles, par un procédé d'expérimentation commode et rapide et dans des conditions de température où les recherches ont été encore peu nombreuses, à ma connaissance.

Aussi, pour étendre ce procédé aux liquides dont on ne connaît pas encore non plus la densité aux hautes températures, j'avais songé à déterminer en même temps le poids de gouttes caléfiées de rayon assez grand et connu.

IV. — Mesure du poids des gouttes de rayon connu.

Cette mesure a été essayée en vue de déterminer f par de simples expériences de caléfaction.

L'expression de ce poids (IV)

$$p = \pi e\, d(\mathrm{R} - 0{,}2665\, e)^2,$$

combinée avec l'expression de l'épaisseur $e^2 = \frac{4f}{d}$, permettrait en effet d'éliminer d.

Pour apprécier l'exactitude de ce genre de recherches, j'ai fait fabriquer, au tour, une petite capsule en cuivre rouge épais, à fond bien plat et bords bien circulaires, de 1^{cm} de hauteur, et de 37^{mm} de diamètre à la température du rouge sombre.

Je me suis proposé de comparer au poids calculé p, pour l'eau à $100°$, le poids du sphéroïde qui la remplissait juste, en touchant exactement ses bords.

Quand ce résultat me paraît atteint, je verse rapidement le contenu dans une capsule de platine tarée avec son couvercle, un peu d'eau froide dedans et quelques poids marqués.

Il y a malheureusement quelque difficulté à saisir l'instant précis où la goutte devient tangente à tout le contour de la capsule. On peut facilement se tromper de deux ou trois gouttes du compte-gouttes en plus ou en moins, soit au moins d'un décigramme dans un sens ou dans l'autre. Et puis on n'est pas encore dans le cas des larges gouttes. D'après le Tableau de correction (p. 193 et 194), l'erreur sur l'épaisseur est aussi grande ici que pour un diamètre de 2^{cm}.

Voici les nombres obtenus par l'expérience et par la formule

$$\log p = 0{,}4971509 + \log d + \log e + 2 \log(\mathrm{R} - \varepsilon).$$

Eau.

On faisait avant chaque expérience la tare de la capsule augmentée de 5^{gr}.

Nombre calculé.

$$d_{100} = 0,95877, \qquad e_{100} = 4^{mm},994;$$
$$R = 18^{mm},5, \qquad \varepsilon = 0,2665\,e = 1^{mm},3325,$$
$$p = 4^{gr},439,$$

tandis qu'avec les données relatives à l'eau à 0° on aurait $p = 4^{gr},836$.

Première série.

Expériences.		Différences.
	gr gr gr	gr
1re	5 — 0,725 = 4,275	— 0,164
2e	5 — 0,715 = 4,285	— 0,154
3e	5 — 0,52 = 4,48	+ 0,041
4e	5 — 0,70 = 4,30	— 0,139
5e	5 — 0,73 = 4,27	— 0,169
6e	5 — 0,71 = 4,29	— 0,149
7e	5 — 0,53 = 4,47	+ 0,031
8e	5 — 0,60 = 4,40	— 0,039
9e	5 — 0,48 = 4,52	+ 0,081
10e	5 — 0,42 = 4,58	+ 0,141
Moyenne.....	4,386	— 0,053

Le plus grand écart, qui est par défaut, est de $0^{gr},169$, soit 0,038 de la quantité à mesurer, et l'écart de la moyenne avec le nombre théorique est $0^{gr},053$, soit 0,011 de la même quantité.

Ces différences tiennent uniquement à la difficulté que présente le remplissage exact et non exagéré de la capsule; d'où une erreur dont on connaît toujours le sens, du reste, au moment même où on la commet. Ces écarts ne sont pourtant pas plus grands que ceux que fournirait

pour les épaisseurs un cathétomètre ne donnant que le $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Deuxième série.

Expériences.			Différences.
	gr gr	gr	gr
1re.........	5 — 0,37	= 4,63	+ 0,20
2e.........	5 — 0,77	= 4,23	— 0,20
3e.........	5 — 0,80	= 4,20	— 0,23
4e.........	5 — 0,60	= 4,40	— 0,039
5e.........	5 — 0,77	= 4,23	— 0,20
6e.........	5 — 0,57	= 4,43	0
7e.........	5 — 0,57	= 4,43	0
8e.........	5 — 0,58	= 4,42	— 0,01
9e.........	5 — 0,668	= 4,332	— 0,102
10e.........	5 — 0,375	= 4,625	— 0,20
	Moyenne.....	4,3927	— 0,047

Cette dernière série comprend les premières expériences faites et présente de plus grands écarts dans les deux sens, quoique avec la même moyenne. Il n'est pas douteux qu'avec un peu d'habitude on ne finisse par diminuer les erreurs. J'ai fait, dans cet espoir, fabriquer une seconde capsule, plus soignée que la première, en argent, d'environ 4^{mm} d'épaisseur, qui a au rouge sombre un rayon de $20^{mm},5$. Je n'ai pu obtenir de résultats concordants qu'avec l'eau. Les voici :

Poids calculé d'une goutte d'eau caléfiée de $20^{mm},5$ *de rayon équatorial* = $5^{gr},526$.

	Poids mesurés.	Erreurs à la moyenne.	Carrés des différences.
	gr	gr	
1..........	5,72	+ 0,21	0,0441
2..........	5,70	+ 0,19	0,0361
3..........	5,25	— 0,26	0,0676
4..........	5,66	+ 0,15	0,0225
5..........	5,20	— 0,31	0,0961
6..........	5,50	— 0,01	0,0001

	Poids mesurés.	Erreurs à la moyenne.	Carrés des différences.
	gr	gr	
7..........	5,28	— 0,23	0,0529
8..........	5,63	+ 0,12	0,0144
9..........	5,53	+ 0,02	0,0004
10..........	5,45	— 0,06	0,0036
11..........	5,63	+ 0,12	0,0144
12..........	5,52	+ 0,01	0,0001
13..........	5,62	+ 0,11	0,0121
14..........	5,41	— 0,10	0,0100
15..........	5,46	— 0,05	0,0025
16..........	5,53	+ 0,02	0,0004
17..........	5,53	+ 0,02	0,0004
18..........	5,36	— 0,15	0,0225
19..........	5,39	— 0,12	0,0144
20..........	5,62	+ 0,11	0,0121
21..........	5,40	— 0,11	0,0121
22..........	5,55	+ 0,04	0,0016
23..........	5,35	— 0,16	0,0256
24..........	5,61	+ 0,10	0,0100
25..........	5,57	+ 0,06	0,0036
26..........	5,58	+ 0,07	0,0049
27..........	5,60	+ 0,09	0,0081
28..........	5,51	0	0
29..........	5,41	— 0,10	0,0100
30..........	5,46	— 0,05	0,0025
Somme...	165,23	$\Sigma e^+ = 1,44$ $\Sigma e^- = 1,71$	0,5053

Moyenne .... 5^gr,507

Soit......................... 5^gr,51

EMC = 0,13, EP = 0,086.

Module de convergence = 0,180.

Il est six fois plus grand que pour les mesures d'épaisseur.

La précision devient encore bien moindre avec les liquides volatils ou inflammables.

Cette méthode ne peut donc servir ni à prouver rigou-

reusement que l'angle de raccordement est nul, ni à fournir bien exactement, dans ce cas, la valeur de la constante capillaire.

J'ai également fait, dans le même but, de nombreux essais par un autre procédé. Il consiste à verser le sphéroïde, à l'instant même où l'on vient de le photographier, dans une capsule tarée que l'on pèse aussitôt. On mesure ensuite le rayon équatorial sur la photographie. Comme la principale précaution à prendre était d'avoir une goutte bien circulaire, on ne pouvait produire des gouttes d'eau de plus de 1^{gr}; cette méthode était, on le voit, condamnée à l'avance, puisqu'on est encore bien plus loin du cas des larges gouttes que par l'emploi de la capsule.

Je ne consignerai donc point ici des résultats dont l'approximation même ne s'expliquerait que par des causes d'erreur capables de se compenser à peu près.

Mais, pour compléter les vérifications expérimentales par lesquelles je viens d'essayer de montrer l'indépendance de la goutte caléfiée vis-à-vis de la plaque, il me paraît encore nécessaire de chercher quelle est réellement la nature de l'intervalle de vapeur qui les sépare toutes deux; s'il y a suspension constante sur la vapeur ou soulèvements successifs.

V. — Étude de la couche de vapeur qui sépare la goutte de la plaque chaude.

On admet généralement que tout liquide caléfié est soutenu d'une manière continue au-dessus de la plaque chaude par une couche de vapeur d'épaisseur finie, et je n'ai pas besoin de rappeler à cet égard les expériences classiques de Boutigny, Poggendorff, etc. Pourtant, quelques incertitudes peuvent subsister. M. Buff (¹) fait remarquer

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 1; 1851. (Extrait par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII.)

que l'expérience de Poggendorff ne réussit plus avec une masse de liquide un peu considérable ou rendue conductrice par quelques gouttes d'acide sulfurique, ou enfin lorsqu'on a recours au courant de quatre éléments Bunsen.

M. Tyndall attribue ces exceptions à la conductibilité galvanique de la couche de vapeur. M. Heselius ([1]) les attribue à des contacts momentanés, qui n'auraient lieu que dans ces cas exceptionnels même où le courant cesse d'être interrompu, soit quand la plaque est trop chauffée, soit quand elle ne l'est pas assez. Cette manière de voir résulte d'expériences faites par précipitation galvanique du cuivre sur un fil de platine plongeant dans une dissolution faible de vitriol bleu en caléfaction. Or M. Buff fait la remarque suivante : « Les physiciens qui ont vu directement un intervalle sensible entre le liquide à l'état sphéroïdal et la paroi chaude n'ont observé que de petites masses liquides et, dans ce cas, la goutte peut être soulevée pour un instant par les vapeurs qui se forment au-dessous ; puis elle retombe par son poids et, comme ces alternatives se répètent fréquemment, il en résulte qu'on peut voir la flamme d'une bougie, comme à travers un intervalle constamment sensible. »

Pour tâcher de résoudre cette question, j'ai eu recours à un procédé stroboscopique.

Je modifie l'expérience de Poggendorff, en faisant passer entre la goutte et la plaque chaude non plus un courant, mais les étincelles d'une bobine de Ruhmkorff, amplifiées au moyen d'une ou plusieurs bouteilles de Leyde suivant la méthode de Grove. La goutte de 1^{cm} ou 2^{cm} de largeur, incolore ou noircie, paraît alors littéralement reposer tout entière sur une couche lumineuse très mince due à l'illumination de la vapeur seule, couche à laquelle du reste on peut donner une coloration quelconque suivant les traces

---

([1]) *Journal de Physique*, t. VI, p. 188.

du sel, NaCl, BaCl, CuCl, etc., introduites dans la goutte. Cette couche lumineuse, d'une épaisseur moyenne de $\frac{1}{10}$ de millimètre, augmente bien, en effet, quand on chauffe plus fortement la plaque ou quand le sphéroïde diminue. Les photographies ne présentent pas grand intérêt, parce qu'elles ne sont pas instantanées comme celles que j'ai obtenues dans un faisceau de lumière solaire.

Mais cette disposition était commode pour l'étude stroboscopique.

Je me suis construit un miroir tournant, en collant trois lames de verre de microscope argentées sur les faces d'un bouchon de liège taillé en prisme et implanté sur l'arbre d'une sirène. Le tambour de la sirène était solidement installé sur un support en fer reposant dans une cuve à vis calantes que l'on avait remplie de plomb fondu. On évitait ainsi toute trépidation et les miroirs purent être dressés bien verticalement à la hauteur de la goutte et à petite distance. Pour ce réglage, on se servait d'un rayon de lumière qu'on avait rendu bien horizontal en le faisant tomber sur un petit miroir à suspension bifilaire bien flexible.

Quand les étincelles de la bobine jaillissaient simplement entre le fil de platine et la plaque, on observait, comme on sait, dans le miroir tournant un, deux ou trois points lumineux, suivant la vitesse de rotation, par suite de la discontinuité des étincelles d'induction. Lorsque, au contraire, la goutte était interposée, une longue bande lumineuse horizontale apparaissait tout le long du miroir. On l'observait à travers un tube noirci. La vapeur reste donc constamment illuminée. Mais tantôt le trait était parfaitement continu, chose assez rare, tantôt il était sillonné de quelques intervalles obscurs, bien moins larges que les parties brillantes. Cette apparence est restée la même dans toutes les conditions de volume de la goutte ou de chauffage de la plaque.

Je crois donc pouvoir en conclure qu'il y a contacts in-

termittents de certains points de la goutte avec la plaque, contacts, du reste, dont la durée est faible par rapport à celle du soulèvement complet, et qui ont lieu quand la goutte paraît calme comme pendant ses oscillations visibles.

Voici du reste un autre fait à l'appui de la même manière de voir. Lorsque, dans l'appareil à cloche, dont je parlerai tout à l'heure, je transforme le sphéroïde en glaçon par abaissement de la pression à 5^{mm}, on est averti même de loin de cette congélation par un crépitement presque musical, quelle que soit d'ailleurs la température de la plaque. On ne s'expliquerait pas que ces intermittences de contact du sphéroïde gelé n'aient plus lieu pour le sphéroïde liquéfié.

Ces contacts intermittents suffisent bien pour rendre compte du passage exceptionnel du courant, à travers de larges gouttes, dans le cas de l'expérience de Poggendorff. Mais ils ne donnent naissance à aucune action moléculaire de la plaque sur la goutte, puisque, pour expliquer la forme de la goutte, on ne peut faire intervenir aucune autre force que le poids du liquide et sa tension superficielle, ainsi qu'il a été démontré tout à l'heure.

Aussi, tout en vérifiant le fait physique que soupçonnait M. Buff, je me permettrai de n'en pas tirer les mêmes conclusions relativement à la théorie de la caléfaction.

Comme tous les physiciens qui se sont occupés de la caléfaction, M. Buff cite les trois théories proposées pour expliquer le phénomène de Leidenfrost :

« 1° On a supposé que le liquide était séparé de la paroi solide par une couche de vapeur élastique qui le soutenait. M. Person s'est particulièrement attaché à justifier cette manière de voir, ainsi que M. Baudrimont.

» 2° On a considéré le phénomène comme résultant simplement d'un changement dans la grandeur des forces capillaires ; la paroi échauffée n'étant pas mouillée par le liquide, le contact de ces deux corps ne serait pas intime

et la communication de chaleur se ferait difficilement; c'est l'opinion de Klaproth, Rumfort, Laurent, M. Buff, etc.

» 3° On a admis l'existence d'une force répulsive particulière s'exerçant entre la paroi échauffée et le liquide. Cette opinion paraît être celle de Boutigny. »

Cette dernière explication est, je pense, abandonnée de tout le monde. Quant à la seconde, M. Buff la juge seule acceptable, s'il y a réellement des contacts intermittents. Pourtant, avec un angle de raccordement nul, on est bien forcé de dire qu'il y a, non pas changement, mais suppression de toute force capillaire autre que la tension superficielle du liquide.

Cette suppression complète s'explique bien mieux, ce me semble, dans la première théorie. Il y a pour la goutte caléfiée, sur sa couche de vapeur, un équilibre mobile. Cet équilibre est tout différent de celui qui se présente pour les liquides en contact à froid avec divers corps solides, que cet angle soit voisin de 40° comme celui du mercure et du verre, ou de 10° à 20° comme celui de l'eau et du verre enfumé.

J'avais entrepris les recherches que j'expose ici avec le désir, peut-être un peu téméraire, de trouver une réponse à l'une ou l'autre de ces deux questions :

1° La caléfaction est-elle la limite d'une modification continue des conditions de contact d'un liquide et d'une plaque solide?

2° La caléfaction est-elle, au contraire, nécessairement consécutive d'une vaporisation brusque, qui serait la seule cause de l'état sphéroïdal?

L'existence d'un angle de raccordement nul me semble un commencement de preuve en faveur de cette seconde manière de voir. Mais la difficulté d'établir si l'on peut ou si l'on ne peut pas passer d'un contact de moins en moins intime à l'état sphéroïdal et si l'on peut ou non pousser jusqu'à des limites plus reculées la belle expé-

rience de M. Wolf sur la dépression de l'éther dans un tube capillaire m'a fait restreindre, pour le moment, la portée de ces recherches.

J'ai borné mon ambition à tirer de l'étude de la caléfaction un moyen de mesure des tensions superficielles, puisque, au point de vue géométrique, par un hasard heureux, le phénomène de caléfaction s'offre en quelque sorte de lui-même à cette détermination.

Il me reste alors, au point de vue physique, à examiner les circonstances qui peuvent paraître apporter des perturbations aux conditions simples que suppose la théorie.

VI. — Remarques sur quelques causes apparentes de perturbations.

1. *Oscillations de la goutte sur la plaque chaude.*

La forme prévue par la théorie est une forme d'équilibre. Or, je viens de prouver que la goutte vibre en touchant périodiquement la plaque. On ne doit donc observer qu'une certaine position moyenne dans un état vibratoire. Mais ce mouvement vibratoire ne peut produire qu'une erreur bien plus petite que $\frac{1}{10}$ de millimètre. En effet, l'intervalle de vapeur est toujours plus petit que $\frac{1^{mm}}{10}$, et même, pour les gouttes un peu larges et si la plaque n'est pas au rouge vif, plus petit que $\frac{1^{mm}}{20}$, et l'oscillation, qui en bas n'atteint pas cette amplitude, doit encore s'affaiblir en se propageant aux couches supérieures.

D'ailleurs, il n'y a pas oscillation de la goutte dans son ensemble, mais une sorte de mouvement de bascule. Les poussières que l'on sème sur la goutte n'offrent qu'un mouvement tangentiel à la surface.

2. *Température non uniforme de la membrane superficielle.*

Je n'oserais pas affirmer que toute l'enveloppe de la goutte, dans les expériences de caléfaction, est à la même température.

J'avais bien songé à faire des mesures comparatives avec deux pinces thermo-électriques, pour résoudre cette question, mais le matériel m'a manqué. En tout cas, même pour la face inférieure, la différence ne doit pas être considérable, puisque le sphéroïde se gèle *entièrement et tout d'un coup,* sous la pression voulue, ainsi que je le montrerai plus loin.

Comme il faut, d'autre part, une variation de 100° pour faire varier la tension superficielle de l'eau, par exemple, de $\frac{1}{5}$ de sa valeur (expériences de M. Wolf et expériences de généralisation qui seront données plus loin), je ne crois pas que cette cause puisse créer des discontinuités notables dans la valeur de la tension superficielle tout autour de la goutte. D'ailleurs, si ce fait intervenait fâcheusement, on en serait averti par un angle de raccordement de valeur finie. Et puis, j'ai fait remarquer précédemment que les contacts avec la plaque ont une durée très courte relativement au temps de suspension et qu'ils se font sur une surface très restreinte.

Enfin, on peut concevoir que la vaporisation, qui emporte de la chaleur à la face plane pour la restituer par condensation à la face supérieure, paroi tant soit peu plus froide, rétablisse une sorte d'équilibre, équilibre à peine troublé par suite de la mauvaise conductibilité de la vapeur.

3. *Atmosphère ambiante non uniforme.*

Le sphéroïde peut-il être regardé comme plongé dans un milieu unique et déterminé?

L'excès de pression de la couche de vapeur qui soutient la goutte est faible, d'après les mesures de Person. Je montrerai dans la troisième Partie de ce travail qu'il faut une variation de pression d'une atmosphère à peu près, combinée avec la variation de température correspondante, pour altérer la valeur de la tension superficielle de $\frac{1}{5}$ de sa valeur, et d'autre part les expériences de Kundt dans l'hydrogène et l'air comprimés, sans variation concomitante de la température, ont montré que des pressions de 100 atmosphères ne produisaient encore que des diminutions assez faibles de la tension superficielle. Une différence de pression équivalente au poids d'une bien faible colonne du liquide caléfié ne peut donc avoir d'influence appréciable sur les mesures de tensions superficielles.

C'est ce que je vais montrer dans la troisième Partie de ce travail, qui a pour objet principal, en même temps, de généraliser cette méthode des larges gouttes et de l'étendre aux liquides caléfiés à des températures variées à volonté.

TROISIÈME PARTIE.

EXTENSION DE LA MÉTHODE AUX VARIATIONS DE TEMPÉRATURE.

A. Dupré fait ressortir dans sa *Théorie mécanique de la chaleur* [1] l'intérêt que présenteraient, au point de vue de l'application de la Théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes capillaires, de nombreuses données expérimentales sur les variations de la tension superficielle des liquides avec la température. J'ai rappelé plus haut le petit nombre de travaux entrepris sur ce sujet à ma connaissance. Je viens de montrer que, par l'application de la

---

[1] Chapitre IX, p. 266 et suivantes : « Influence de la température sur les forces de réunion ».

méthode des larges gouttes au phénomène de caléfaction produit à l'air libre, on peut avoir déjà avec exactitude et facilement la mesure de cette tension au voisinage du point d'ébullition.

Il m'a paru utile d'étendre cette méthode, en produisant commodément le phénomène de caléfaction à des températures très variées. Mais il importait pour cela de savoir réaliser un sphéroïde à une température déterminée et de connaître, par conséquent, la loi qui lie la température du liquide caléfié à la pression de l'atmosphère ambiante.

De là deux séries de recherches :

1° Déterminer la relation entre les pressions et les températures du liquide caléfié ;

2° Mesurer les tensions superficielles sous ces différentes pressions.

I. — Relation entre la température des liquides caléfiés et la pression ambiante.

Les mesures à l'air libre ont été faites sur de nombreux liquides par plusieurs expérimentateurs : par Boutigny à l'aide du thermomètre à mercure, par MM. Baudrimont (1) et Sire (2) au moyen de la méthode calorimétrique, par M. Boutan et, plus récemment, par M. Hesehus (3) avec une pince thermo-électrique, et toutes ces recherches ont conduit à cette loi bien connue que « la température de caléfaction d'un liquide est très peu inférieure à sa température d'ébullition régulière ; elle oscille entre 96° et 97° pour l'eau ».

Je me suis donc proposé de chercher si cette loi ne s'étend pas aux pressions autres que la pression normale. Or,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 319.
(2) Thèse de la Faculté de Besançon, 1863.
(3) *Loco citato.*

dans le vide, on n'a, à ma connaissance, que peu d'expériences sur ce sujet.

Despretz ([1]) a vu le protoxyde d'azote, placé dans une capsule d'argent posée sur une brique chaude, se couvrir à l'état sphéroïdal dans le vide d'une couche de neige et, par conséquent, se refroidir. Boutigny a conservé de la même façon de l'acide sulfureux caléfié, mais sans mesure de température. « Il reste encore, dit-il ([2]), toute la série d'expériences à faire dans le vide; nous savons que les liquides s'y maintiennent à l'état sphéroïdal; mais quelle est leur température? quelle est celle de leur vapeur? Vingt autres questions comme celles-là restent à résoudre. »

Récemment, M. Luvini ([3]) a publié des recherches sur la température de l'eau, de l'alcool, de l'éther caléfiés dans le vide. Il employait le même moyen que Despretz et Boutigny, transportant sous la cloche de la machine pneumatique le creuset rouge contenant le liquide et préservé d'un trop rapide refroidissement par la brique chaude sur laquelle il était posé. Faisant rapidement le vide, il suivait la marche simultanée d'un thermomètre plongé dans la goutte et du manomètre.

« Le manomètre indiquant une pression oscillante entre 60^{mm} et 45^{mm} et la température allant de 37° à 40°, la moyenne des pressions me donna 53^{mm} et la température moyenne $38^{\circ},5$, pour laquelle les Tables de Regnault donnent une pression de 50^{mm}. »

De cette observation et d'autres, qui, d'après lui, « n'ont pas toujours été aussi concordantes avec les Tables », M. Luvini a conclu que « la température de la goutte liquide est à peu près la même que celle de l'ébullition

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 1849.

([2]) *Étude sur les corps à l'état sphéroïdal,* 4e édition, 1883, p. 264.

([3]) *Il nuovo Cimento,* t. XVII, et *Sept études sur l'état sphéroïdal,* etc. Turin, 1884.

sous la pression de l'enceinte ». Il ajoute que l'on doit pouvoir obtenir ainsi directement la congélation de l'eau par caléfaction.

Ce procédé, en dehors de l'indécision sur la correspondance des indications thermométriques et manométriques, laisse aussi, d'après l'auteur, cette incertitude de savoir si la basse température a été obtenue par caléfaction ou par ébullition, à moins que le creuset ne soit resté assez chaud après l'enlèvement de la cloche.

J'ai cherché (¹) à vérifier la relation indiquée par M. Luvini et à la préciser davantage; mais en maintenant dans une parfaite constance la température du creuset, le volume du liquide et la pression, afin de pouvoir mesurer avec certitude les données de l'expérience.

Dans ce but, je produis le phénomène, d'une manière continue, à l'intérieur d'une cloche de verre hermétiquement fermée, sur un creuset chauffé constamment aussi au centre de la platine et en alimentant le sphéroïde à volonté par un siphon à robinet.

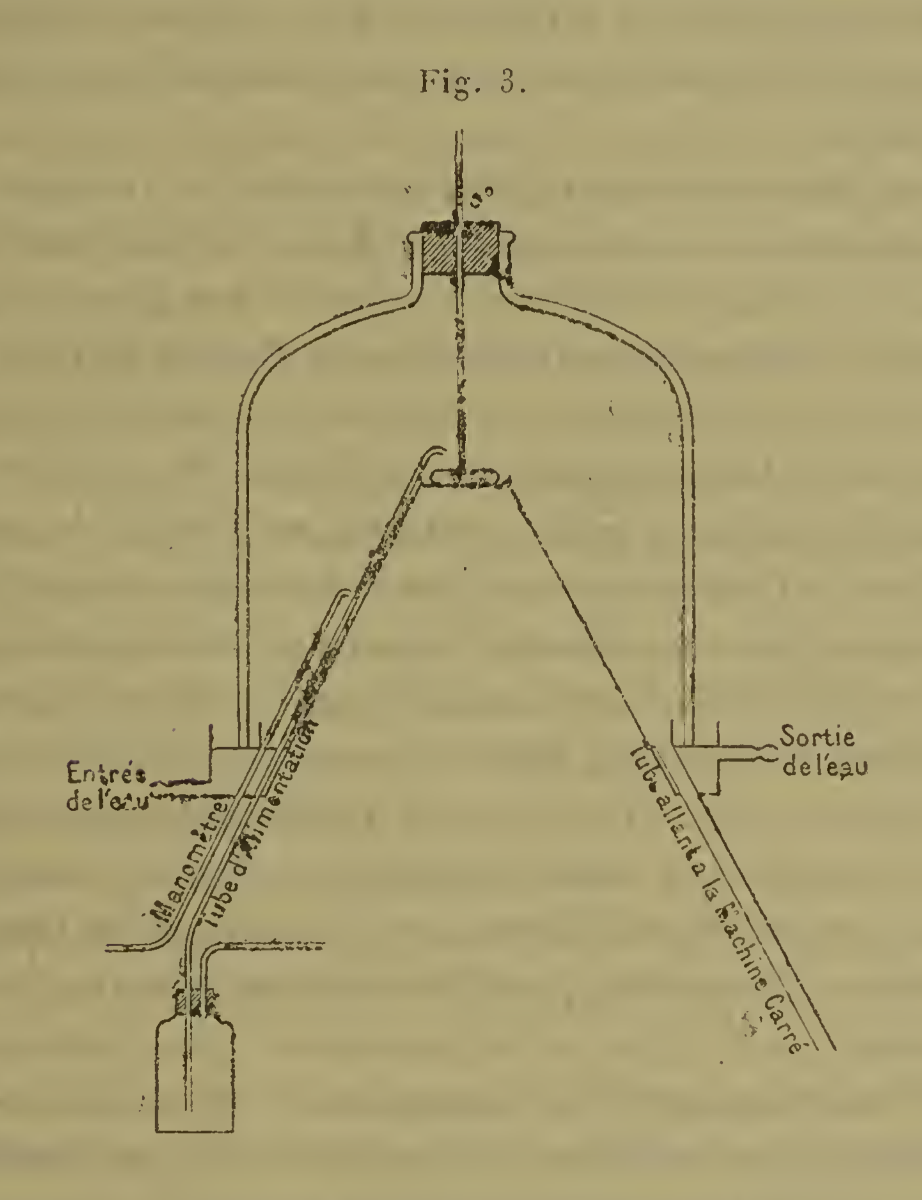
L'appareil que j'ai fait construire est disposé comme l'indique la *fig.* 3. La pièce essentielle est une platine en cuivre rouge, en forme de tronc de cône, dont la base supérieure forme une capsule légèrement concave de 4^{cm} de diamètre. La face latérale se recourbe en une rigole horizontale et se trouve entourée à sa base d'un anneau de 2^{cq} ou 3^{cq} de section, traversé par un courant continuel d'eau froide. L'anneau et le rebord de la platine forment une rigole circulaire dans laquelle on mastique la cloche de verre. Le mastic que j'ai trouvé le plus commode à employer est le mastic résineux bien connu, obtenu en fondant quatre parties de colophane, une partie de cire et une partie de colcothar jusqu'à disparition d'écume. Il est bon d'y ajouter un peu de suif, qui évite les fissures d'un lut

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 9 mai 1887.

trop sec sous l'influence des continuelles variations de température.

L'anneau est traversé par trois tubes : un premier, très large, se rendant au réservoir d'une machine Carré; le deuxième allant au tube manométrique et le troisième se re-

Fig. 3.



courbant au-dessus du creuset pour y déverser les gouttes; le tube d'alimentation plonge dans un petit flacon contenant le liquide. Le bouchon de ce flacon porte un second tube adapté à la platine de la machine Carré.

On peut ainsi établir dans la cloche et dans le flacon une petite différence de pression très commode pour éviter tout jet violent du liquide dans le creuset. Cette précaution est nécessaire pour réaliser les sphéroïdes aux très basses pressions.

L'appareil se monte en quelques minutes à l'aide d'un joint Regnault à collier adapté à chaque tube. La cloche a une seule tubulure, fermée par un simple bouchon en caoutchouc dans lequel le thermomètre glisse à frottement doux.

Ce thermomètre est à réservoir plat, construit de telle façon que l'échelle de 0° à 100° soit tout entière en dehors de la cloche.

Je me suis aussi servi, pour préciser les résultats, de thermomètres au cinquième de degré et d'une course de 25°. Le chauffage se fait avec un simple bec Bunsen.

Une fois l'eau en circulation dans l'anneau qui protège la cloche et le thermomètre soulevé de plusieurs centimètres au-dessus du creuset, on chauffe ce dernier, on amène la pression au point voulu et l'on produit la goutte en réglant la flamme d'une main et l'écoulement de l'eau de l'autre; puis on enfonce le thermomètre sans aucune variation de pression; on note, dès qu'il est dans la goutte, un abaissement rapide; mais on peut continuer d'entretenir celle-ci, tout en constatant la fixité du manomètre et du thermomètre aussi longtemps qu'on le veut. On peut, au contraire, en laissant rentrer l'air ou en l'expulsant, suivre la marche parallèle des températures et des pressions.

La cloche ne perd sa transparence qu'au début des expériences, inconvénient qu'on peut éviter en chauffant l'appareil à blanc pendant quelque temps. J'ai conservé des jours entiers une raréfaction de 2^{mm}.

J'insisterai sur quelques précautions, nécessaires pour obtenir, en toute circonstance, de beaux sphéroïdes de 5^{gr} à 6^{gr} remplissant complètement le creuset et suffisamment calmes; pour éviter surtout les projections à travers toute la cloche des gouttelettes d'alimentation. Cette sorte d'émiettement de la goutte dans le vide m'avait fait craindre d'abord de ne pouvoir produire la caléfaction

de l'eau jusqu'à sa dernière limite, c'est-à-dire jusqu'à la glace :

1° Nettoyer avec soin le creuset de cuivre à l'acide oxalique, puis à l'eau distillée, et le faire bien sécher au début pendant qu'un courant d'acide carbonique traverse la cloche.

En opérant dans une atmosphère d'acide carbonique, j'ai pu éviter pendant des semaines entières le nettoyage du creuset. Cet emploi a, du reste, l'avantage de rendre absolument sans danger les expériences sur les liquides inflammables.

2° Employer de l'eau distillée et, au besoin, longtemps bouillie.

3° Ne chauffer la plaque que presque à la limite de température où la caléfaction peut se produire, limite indiquée par le sifflement que font entendre les gouttes dans leur chute. Cette limite varie elle-même considérablement avec la pression; mais c'est un fait dont l'importance paraîtra plus grande tout à l'heure pour la mesure des tensions superficielles.

Passons aux mesures elles-mêmes.

Pour atteindre la plus grande concordance possible entre les deux données correspondantes et la maintenir longtemps, voici comment j'ai procédé : j'amène d'abord le ménisque de la colonne manométrique sous le réticule de la lunette du cathétomètre; un aide constate sa fixité pendant toute la durée de l'expérience, un quart d'heure au besoin, ou s'il y a lieu, en cas de projections des gouttes, chose rare, fait signe de mouvoir lentement le piston de la machine pneumatique.

Après avoir noté de mon côté, pendant le même temps, la constance de la température, tout en alimentant la goutte, je puis venir, après coup, mesurer au cathétomètre la distance des deux niveaux du baromètre et du manomètre

à $\frac{1}{10}$ de millimètre près. La largeur des tubes permettait de négliger la correction de capillarité.

Ces mesures sont consignées dans les deux premières colonnes du Tableau qui suit.

On voit, d'après ce Tableau, en suivant l'ordre des pressions croissantes, la différence augmenter entre les températures de caléfaction et d'ébullition correspondant à une même pression; cette différence, nulle aux basses pressions, ou du moins trop faible pour être appréciée expérimentalement et n'être pas masquée par les erreurs d'expérience, finit par atteindre 3° à 4° à la pression normale.

J'ai cherché si ces nombres ne pourraient être résumés dans une formule empirique de même forme que celle de Regnault,

$$\log F_t = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Le calcul appliqué, comme l'a fait Regnault, à cinq groupes de données également espacées m'ayant fourni un troisième terme très faible, je me suis borné [comme le fait aussi, du reste, Regnault dans son premier Mémoire (¹) sur les températures comprises entre 0° et 100°] à une formule à trois constantes

$$\log F_t = a - b\beta^t.$$

J'ai choisi pour cette détermination les trois températures 32°, 64° et 96°, pour lesquelles et au voisinage desquelles j'avais fait de nombreuses mesures; elles m'avaient donné comme moyennes de pressions, d'ailleurs de très faible écart entre elles, les nombres $35^{mm},359$, 187^{mm} et 745^{mm}. De là, le calcul suivant :

(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 3ᵉ série, t. II, p. 273.

Soit $\beta_1 = \beta^{32}$:

$$\log F_{32} = A = a - b\beta_1 = \log 35,359 = 1,548,$$
$$\log F_{64} = B = a - b\beta_1^2 = \log 187 \quad = 2,2718416,$$
$$\log F_{96} = C = a - b\beta_1^3 = \log 745 \quad = 2,8721563.$$

1° Calcul de β_1 :

$$\frac{C - B}{B - A} = \beta_1, \qquad \log \beta_1 = \bar{1},9190355, \qquad \beta_1 = 0,8299186;$$

2° Calcul de b :

$$\frac{B - A}{\beta_1(1 - \beta_1)} = b, \qquad \log b = 0,7096512, \qquad b = 5,124496;$$

3° Calcul de a :

$$A + b\beta_1 = a, \qquad a = 5,801415;$$

4° Calcul de β :

$$\frac{1}{32} \log \beta_1 = \log \beta = \bar{1},9974698, \qquad \beta = 0,9941909.$$

D'où la courbe à essayer

$$\text{(IX)} \qquad \log F_t = 5,801415 - 5,124496 \times 0,9941909^t.$$

J'ai calculé à l'aide de cette formule toutes les pressions de 5° en 5°. Les résultats sont réunis dans la quatrième colonne du Tableau suivant et comparés, d'une part, aux pressions de caléfaction mesurées et, d'autre part, aux pressions d'ébullition d'après Regnault.

Ils sont représentés dans le graphique ci-après, au-dessus de la courbe des tensions de vapeur de Regnault.

Sur ce graphique (*fig.* 4) (dont les ordonnées, pressions évaluées en colonne de mercure, sont réduites au cinquième de leur valeur exacte pour raison typographique), je n'ai pu réussir à figurer les points représentatifs des expériences, qui s'écartent du tracé d'une façon trop peu appréciable.

Tableau comparatif des pressions de caléfaction calculées et mesurées et des pressions d'ébullition (d'après Regnault) à une même température.

Températures.	Pressions de caléfaction mesurées.	Différences.	Pressions de caléfaction calculées.	Différences.	Pressions d'ébullition d'après Regnault.
o	mm	mm	mm	mm	mm
0 glace	4	+ 0,75	4,75	+ 0,15	4,6
2.....	5	+ 0,30	(5,30)		5,30
2,5...	5	+ 0,49	(5,49)		5,49
5.....	»	»	6,669	+ 0,133	6,534
6,5...	7	+ 0,24	(7,24)		7,24
7,5...	8	— 0,129	7,871	+ 0,12	7,75
7,5...	8	— 0,12	id.	id.	id.
7,5...	8,4	— 0,42	id.	id.	id.
10.....	»	»	9,484	+ 0,319	9,165
13.....	11,2	+ 0,04	11,24	+ 0,08	11,16
14.....	12	— 0,1	(11,90)		11,90
15.....	12,5	+ 0,259	12,759	+ 0,069	12,69
17,5...	15	— 0,09	14,91	+ 0,05	14,88
20.....	»	»	17,394	+ 0,003	17,391
22,5...	19,5	+ 0,75	20,25	+ 0,04	20,21
22,5...	20	+ 0,25	id.	id.	id.
25.....	»	»	23,531	— 0,019	23,550
26,5...	24,5	+ 1,2	(25,7)		25,74
27.....	25	+ 1,138	(26,138)		26,50
29,5...	30,5	+ 0,16	(30,66)		30,66
30.....	29,3	+ 2,229	31,529	0	31,54
30.....	30	+ 1,529	31,529	0	31,54
31.....	32,8	+ 0,4	(33,4)		33,40
32.....	35	+ 0,35	35,35	0	35,35
34.....	39	+ 0,62	39,62		39,56
35.....	»	»	41,92	+ 0,10	41,827
37,5...	47,3	+ 0,873	48,173	+ 0,173	48
39,10..	54,6	— 2,3	(52,3)		52,3
39,25..	51,3	+ 1,51	(52,81)		52,81
40.....	»	»	55,246	+ 0,340	54,906
43.....	64,2	+ 0,77	64,97	+ 0,63	64,34
43,5...	64	+ 3	(67)		66,06
43,5...	68,6	— 1,6	id.		id.
45.....	»	»	72,263	+ 0,852	71,391
45,80..	72,8	+ 2,2	(75)		74,3

Températures.	Pressions de caléfaction mesurées.	Différences.	Pressions de caléfaction calculées.	Différences.	Pressions d'ébullition d'après Regnault.
o	mm	mm	mm	mm	mm
48.....	80	+ 4,570	84,570	+ 1,370	83,20
50.....	»	»	93,777	+ 1,795	91,982
50,5...	98,4	— 0,9	(97,5)		94,32
51.....	96,8	+ 2,7	(99,5)		96,66
53.....	106,8	+ 2,45	109,25	+ 2,62	106,63
53,5...	108	+ 5	(113)		109,28
55.....	»	»	120,79	+ 3,32	117,478
55,25..	127,6	— 4,6	(123)		118,91
56.....	132,4	— 4,4	(128)		123,24
57,80..	145,8	— 3,8	(141,99)		134,25
59.....	148,8	— 0,8	(148)		142
60.....	»	»	154,49	+ 5,70	148,790
60,5...	165,8	— 6,8	(159)		152,31
61.....	169,6	— 7,47	162,13	+ 6,30	155,83
62,5...	175	— 0,79	174,21	+ 7,73	166,48
64,5...	190,4	— 0,4	(190)		182,82
65.....	»	»	196,11	+ 9,83	186,945
67,5...	221,4	— 1	220,39	+11,41	208,98
69,5...	250,7	— 6,7	(244)		228,12
70.....	»	»	247,40	+14,31	233,09
70,5...	261	— 5	(256)		238,24
72.....	264,3	+ 6,6	270,90	+16,83	254,07
73,5...	291,6	— 1,6	(290)		270,88
74,5...	299,8	+ 3,2	(303)		282,56
75.....	»	»	308,93	+20,42	288,517
75,5...	327,6	— 8,6	(319)		294,67
76,5...	337	— 5,81	331,19	+22,47	308,72
78.....	367	—12,5	(354,5)		326,81
78,25..	346,8	+10,2	(357)		331
80.....	400,4	—14,31	385,71	+31,07	354,64
85.....	»	»	477,41	+44,4	433,041
85,5...	489	— 1,75	487,25	+45	442,69
89.....	555	+ 9,63	564,37	+58,62	505,75
90.....	»	»	586,43	+61	525,450
91,75..	626	— 2	(624)		561,50
94.....	687	0	(687)		610,71
95.....	734	—17,87	716,13	+82,36	633,77
96,5...	753	+ 7,24	760,24	+90,47	669,77

Voici les conclusions qui me paraissent pouvoir être déduites des nombres du Tableau ou du graphique ci-contre.

1° Les différences entre les pressions mesurées et les pressions calculées par la formule empirique, tantôt positives et tantôt négatives, varient en général entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{50}$ de la grandeur à mesurer.

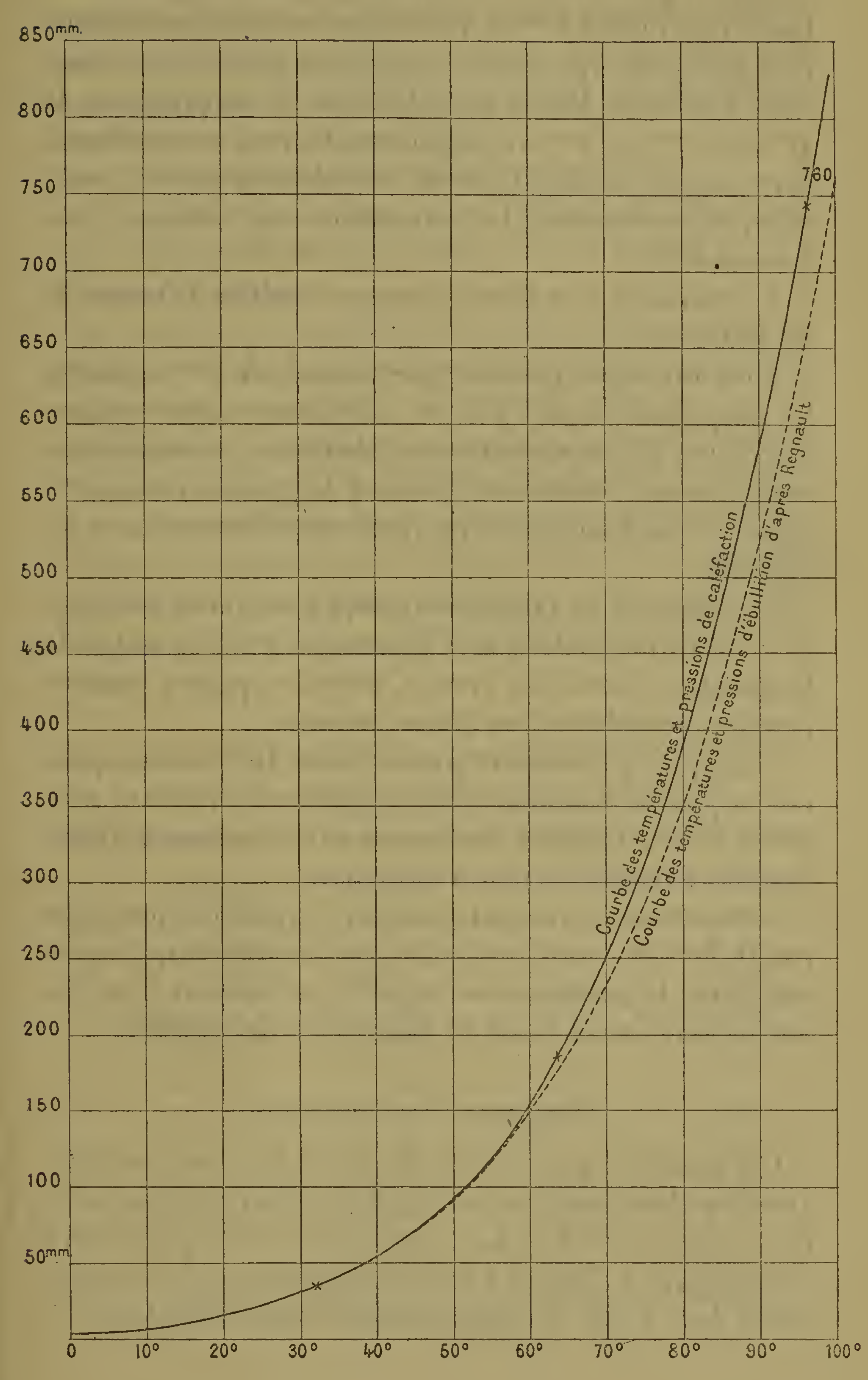
Les exceptions, assez rares, pour lesquelles ces différences atteignent $\frac{1}{20}$ ou quelquefois $\frac{1}{10}$ de cette même grandeur ne se présentent que pour les basses pressions et s'expliquent par ce fait qu'on a conservé toutes les mesures, même celles réputées mauvaises avant leur inscription, et que parfois des bulles de vapeur traversant la goutte venaient produire un suréchauffement du thermomètre.

J'avoue qu'aucune des précautions essayées pour obtenir une plus grande constance dans les résultats ne m'a réussi, ni l'argenture du thermomètre qui devait le rendre moins absorbant pour la chaleur rayonnante et faciliter l'équilibre de température avec la goutte, ni la protection de la platine conique par un second cône destiné à prémunir la cloche contre un trop grand échauffement, ni enfin la circulation d'une grande masse d'eau froide entre la cloche et un manchon extérieur. L'échauffement de la cloche, d'ailleurs, s'il peut amener quelques légères perturbations pour la température de la goutte, présente le grand avantage de lui conserver sa parfaite transparence pour la commodité des expériences.

2° Si l'on admet alors la formule empirique (IX), les nombres de la 5e colonne du Tableau montrent nettement qu'à une même température les pressions de l'atmosphère qui entoure le liquide en caléfaction sont toujours supérieures aux pressions d'ébullition; l'écart de ces pressions, très faible de 0° à 40°, croît assez vite à partir de cette température jusqu'à 100° et probablement au delà.

On m'objectera que la pression indiquée pour la produc-

Fig. 4.


850mm.
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50mm
0
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
760
Courbe des températures et pressions de caléfaction
Courbe des températures et pressions d'ébullition d'après Regnault

tion de la glace est de 4^{mm}, tandis que dans l'expérience de Leslie elle a lieu à $4^{mm},6$. La réponse est qu'il y a très souvent surfusion. J'ai parfois, depuis ces premières recherches, obtenu ce glaçon par caléfaction à des pressions de $4^{mm},80$, 5^{mm} et $5^{mm},10$, tandis qu'il m'est arrivé d'autre part, surtout au début, de ne le réaliser qu'à 2^{mm}; mais alors, nécessairement, le thermomètre était descendu au-dessous de 0°.

Je crois donc être autorisé par ces résultats à énoncer la loi suivante :

Sous une même pression quelconque, de 5^{mm} *à* 760^{mm}, *les températures de l'eau en caléfaction sont toujours inférieures aux températures d'ébullition régulière correspondantes, comme cela a lieu à la pression atmosphérique; l'écart augmente du reste régulièrement avec la pression.*

En poussant la raréfaction jusqu'à la limite de 5^{mm} à 4^{mm}, on voit la goutte d'eau, d'au moins 4^{gr} à 5^{gr}, malgré la température élevée du creuset, devenir opaque, puis se prendre en totalité en un glaçon arrondi.

Ce glaçon, qui conserve grossièrement la forme des sphéroïdes, peut se maintenir ainsi en caléfaction pendant près d'une heure, s'agitant doucement sur le creuset toujours chauffé au rouge à l'aide du chalumeau.

Je suis donc arrivé ainsi à réaliser l'expérience présumée par M. Luvini, mais irréalisable par la méthode qu'il avait employée; la pression sous laquelle on l'obtient n'est pas absolument fixe, à cause du phénomène de surfusion.

EXPÉRIENCES DE VÉRIFICATION.

Ces nouvelles expériences de vérification ont été faites avec des thermomètres au $\frac{1}{5}$ de degré, dont la course était de 0° à 25°, 25° à 50°, 50° à 75° et 75° à 100°, qui tous ont été comparés à l'avance à un thermomètre au $\frac{1}{10}$ de degré, allant de 0° à 100° et soigneusement vérifié lui-même.

Je me proposais de chercher si, avec un appareil semblable à celui qui a été décrit précédemment, mais plus robuste, et en même temps avec une plus grande habitude de son maniement et plus de précision dans la lecture des températures, je n'arriverais pas

1° A obtenir des nombres plus concordants;

2° A établir plus nettement que, même aux basses pressions, la courbe de caléfaction est bien au-dessus de la courbe d'ébullition;

3° A vérifier la position des trois points principaux employés au calcul des constantes de la formule empirique.

Les résultats ayant été, à ces trois points de vue, très sensiblement les mêmes que ceux de la première série de mesures, je n'ai pas à modifier les conclusions précédentes et je me borne, à leur appui, à citer ces nouveaux nombres.

Je les ai groupés en trois Tableaux, l'un relatif aux basses pressions, le second se rapportant aux points plus importants 32° et 64°, et le troisième pour les plus hautes pressions.

Mesures de vérification pour les basses pressions.

Températures.	Pressions mesurées.	Pressions Regnault.	Différences.
	mm	mm	mm
Glace.......	4,80	4,6	+ 0,20
»	5,10	»	+ 0,50
Eau liq. à 0°.	5	»	+ 0,40
1,3.........	6,60	5,05	+ 0,55
2...........	7,15	5,30	+ 1,85
3,8.........	7,50	5,80	+ 1,70
4...........	7,40	6,09	+ 1,31
7...........	9,70	7,49	+ 2,21
7,8.........	9,50	8	+ 1,50
9,6.........	10,50	8,90	+ 1,60
11...........	11,20	9,79	+ 1,41
11,4.........	11,30	10,05	+ 1,25
16,4.........	15,60	13,88	+ 1,72
16,6.........	14,90	14,06	+ 0,84

Températures.	Pressions mesurées.	Pressions d'après Regnault.	Différences.
	mm	mm	mm
18...........	16,70	15,35	+ 1,35
19...........	18,40	16,34	+ 2,06
21,4.........	19,70	18,95	+ 0,75
22,5.........	20,50	20,26	+ 0,24
25...........	24	23,55	+ 0,45
25,2.........	24,30	23,83	+ 0,47
25,6.........	25,10	24,41	+ 0,69

Le thermomètre employé était un thermomètre à alcool, de 0° à 28°, marquant exactement 0° dans la glace fondante. Le baromètre avait été corrigé de $0^{mm},7$, après comparaison avec un baromètre normal de la Faculté des Sciences. On voit que, sans aucune exception, la courbe des pressions de caléfaction est au-dessus de la courbe de Regnault, la différence restant toutefois assez petite pour qu'il ne m'ait pas paru possible de modifier, d'après cela, la formule empirique (IX), surtout après la vérification des points déterminant la courbe.

Mesures de vérification relatives aux points choisis pour déterminer la courbe.

Températures.	Pressions mesurées.	Pressions calculées.	Différences.	Pressions d'après Regnault.	Différences.
o	mm	mm	mm	mm	mm
30...	30,7	31,53	−0,83	31,5	−0,8
30...	30,5	»	−1,3	»	−1
31...	33,1	33,4	−0,3	33,4	−0,3
»...	35,7	»	+2,3	»	+2,3
»...	34,80	»	+1,4	»	+1,4
»...	34,30	»	+0,9	»	+0,9
31,2..	34,20	»	»	33,8	+0,4
31,3..	34,7	»	»	34	+0,7
32...	34,9	35,35	−0,45	35,35	−0,45

Ces mesures ont été faites avec le thermomètre à mercure

au $\frac{1}{5}$ de degré, allant de 25° à 50°. Elles ont été prises à des jours différents l'un de l'autre, même par des observateurs différents, et leur faible écart, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, montre bien que dans cette région il est difficile de préciser la séparation des deux courbes. Les différences tendent pourtant plutôt à être positives, comme dans les autres régions.

Voici les vérifications pour le second point déterminant 64° :

Températures.	Pressions mesurées.	Pressions calculées.	Différences.	Pressions d'après Regnault.	Différences.
o	mm	mm	mm	mm	mm
60 (1).	156,70	154,49	+2,21	148,79	+ 8,
60,6 ...	166	»	»	152,79	+13,21
62 ...	172,20	»	»	163,17	+ 9,03
63,6 ...	194, 3	»	»	175	+19
64 (1).	188,30	187	+1,30	178,714	+ 9,6
»	188,90	»	+1,90	»	+10,18
»	190	»	+3	»	+11,29
»	188	»	+1	»	+ 9,30
64,5...	194,8	»	»	182,8	+12
»	193,40	»	»	»	+10,6
65 ...	196,80	196,11	+0,69	186	+10

Ces différents résultats vérifient bien, à $\frac{1}{200}$ près, les nombres choisis, dans les expériences antérieures, pour fixer le second point déterminant de la courbe (64°, 187mm), et plusieurs sont dus à un maintien du même équilibre pendant une demi-heure. Tous ont été pris aussi en des jours différents.

Je n'ai pas vérifié à nouveau le troisième point (96°, 745mm), qui concorde avec les résultats des divers physiciens qui se sont occupés de la caléfaction.

Voici, dans un dernier Tableau, les autres mesures de vérification faites avec les deux thermomètres au $\frac{1}{5}$ de degré (50° à 75°) et (75° à 100°).

(1) Maintien, 30 minutes.

Mesures de vérification de 50° à 100°.

Températures.	Pressions mesurées.	Pressions calculées.	Différences.	Pressions d'après Regnault.	Différences.
°	mm	mm	mm	mm	mm
50,6	97,40	97,5	— 0,10	94,40	+ 3
52,4	105,40	»	»	103,50	+ 1,9
53	107,40	109,25	— 2,15	106,60	+ 0,80
54,3	119,50	»	»	113,90	+ 5,60
54,5	113,20	»	»	114,4	— 1,20
55	117,50	120,79	— 3,29	117,45	+ 0,05
57	135,20	»	»	129,20	+ 6
57	130,30	»	»	129,20	+ 1,10
58	134,70	»	»	135,50	— 0,80
67	209,5	»	»	204,37	+ 5,13
68,5	231,4	»	»	218	+13,4
70	237,40	247,40	—10	233	+ 4,40
70,4	242	»	»	237	+ 5
70,6	282,40	»	»	239	+43,40
73,5	285,6	290	— 4,4	270,7	+14,9
74,20	287	»	»	278	+ 9
74,40	318,20	»	»	281,4	+37
76,3	320,90	»	»	304	+16,90
77	339,80	»	»	313,60	+27,20
78	377,10	354,5	—22,6	326,8	+50,30
78,2	377,90	357	—20,90	329	+38,90
81	406	»	»	369,28	+36,72
89	580	564,37	—15,63	505,76	+74,24

Puisqu'il est bien reconnu qu'à l'air libre tous les liquides ont une température de caléfaction un peu inférieure à leur température d'ébullition et que cette loi, d'après ce qui précède, s'étend à l'eau dans une atmosphère raréfiée, il est presque certain qu'il doit en être de même pour l'eau sous les hautes pressions et pour les autres liquides. Je n'ai point encore fait d'expériences sous pression, à cause du temps et des dépenses qu'exigeraient les modifications à apporter dans ce but à l'appareil précédemment décrit.

Pour les liquides autres que l'eau, je n'ai fait de même que quelques mesures isolées. J'ai obtenu, en particulier,

des sphéroïdes d'alcool à — 30°. Pour plonger suffisamment le réservoir du thermomètre dans ces liquides de faible constante capillaire, il faut un creuset cylindrique permettant de faire dépasser à la goutte ce que j'appellerai son *épaisseur normale*. De plus, pour les liquides très volatils, alcool, éther, chloroforme, il importe de ne les faire tomber que bien refroidis dans l'atmosphère d'acide carbonique raréfiée; sinon il y a vaporisation des gouttes avant leur chute sur le fond du creuset. Pour éviter cet inconvénient, j'ai modifié légèrement le tube d'alimentation. Il est formé d'un long serpentin en cuivre de très faible diamètre, plongeant dans une éprouvette où, à l'aide d'une trompe, je vaporise du chlorure de méthyle.

J'aurais certainement poursuivi avec plus de soin cette vérification générale, si la relation entre les températures et les pressions de caléfaction avait été l'objet principal de ce travail. Mais, pour le but que je poursuivais, il me suffisait de savoir produire un sphéroïde d'un liquide quelconque à une température connue à quelques degrés près.

De tout ce qui précède, il résulte, à mon sens, qu'il suffit pour cela de caléfier le liquide étudié sous une pression égale à sa tension maxima de vapeur pour la température qu'on a en vue.

II. — Mesure des tensions superficielles aux différentes températures.

Pour cette mesure, je n'ai eu à faire subir à l'appareil précédemment décrit qu'une très minime modification. J'ai fait remplacer le creuset concave par un creuset cylindrique à fond bien plat, de façon que la goutte puisse y prendre sa forme et, par suite, son épaisseur normales. Pour justifier la méthode, je ne pouvais employer qu'un liquide, l'eau, puisque c'est le seul dont on connaisse bien exactement la variation de tension superficielle avec la température, grâce aux recherches de M. Wolf.

J'ai eu recours aux deux procédés déjà utilisés à l'air libre, la mesure des épaisseurs et la mesure du poids de gouttes de rayon connu.

Premier procédé. Mesure des épaisseurs.

Je remplace le thermomètre par une tige de cuivre bien dressée que j'ai filetée en pas de vis dans sa partie médiane; j'ai adapté à sa partie inférieure une pointe d'acier et à sa partie supérieure un anneau de cuivre portant deux cheveux croisés en forme de réticule. Le centre du réticule et la pointe ont été amenés autant que possible suivant l'axe de la tige. Cette tige à vis est portée par un bouchon de liège bien imbibé de paraffine, qui forme un écrou plus commode qu'un bouchon de caoutchouc. Le cathétomètre était installé solidement sur la table de la hotte du laboratoire, et bien éclairé. On amenait la pointe en contact avec son image vue dans la goutte à travers la cloche.

Une expérience rapide met en évidence la variation de la constante capillaire, en sens inverse de la variation de température ou plutôt, ici, de pression. Le contact étant établi avec le sphéroïde sous la pression de 1^{cm} ou 2^{cm} par exemple, il suffit de laisser rentrer l'air dans la cloche pour voir la pointe et l'image s'éloigner peu à peu l'une de l'autre d'une façon bien sensible.

Avec quelques précautions, on peut mesurer ces variations d'épaisseur de la goutte.

L'important est nécessairement ici que le sphéroïde soit bien calme. Il faut pour cela régler le chauffage de la plaque, de façon à être à peu près, pour chaque pression, à la limite de température où la caléfaction est possible. Or, sans avoir fait encore une étude spéciale de la température minima des plaques, j'ai été amené à constater par tâtonnements que cette température minima varie beaucoup avec la pression; le sphéroïde liquide à 0°, par exemple, ou le glaçon restent en caléfaction sur la plaque après l'enlèvement

de la flamme, alors qu'il est possible d'y appliquer le doigt très longtemps. Cette température ne doit pas dépasser 30° à 40°, quoique je ne l'aie pas mesurée, ce qui m'eût par trop entraîné hors de mon sujet. Cette remarque, du reste, a été faite par M. Budde [1] sur des gouttes de quelques centigrammes produites dans le vide.

J'ai veillé aussi, à cause de la petitesse des grandeurs à mesurer, à ne pas déplacer de son azimut la lunette du cathétomètre et à ne la faire mouvoir qu'avec sa vis de rappel.

Les mesures se faisaient donc d'une manière graduelle, soit en montant, soit en descendant l'échelle des pressions.

Voici les résultats obtenus :

Première série.

Pressions.	Températures.	Divisions de l'échelle.	Variations.
cm	o	mm	mm
16	60,5	62,86	
			0,06
22	67,5	62,80	
			0,08
30	74	62,72	
			0,06
40	81	62,66	
			0,14
66	93	62,52	
		Total...	0,34

Deuxième série.

Pressions.	Températures.	Divisions de l'échelle.	Variations.
60	91	62	
			+0,06
50	86	62,06	
			+0,10
40	81	62,16	
			+0,08
30	74	62,24	
			+0,07
22	67,5	62,31	
			+0,09
10	51	62,40	
			+0,22
5 [2]	38	62,62	
			+0,08
2 [2]	22	62,70	
		Total...	0,70
retour brusque à 76cm	97	61,96	épaiss. à 97° = 4mm,92.
Contact avec la plaque		57,04	

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 150; 1871.

[2] Expériences plus incertaines; goutte moins calme

Ces nombres, on le voit, concordent à peu près avec les résultats calculés ci-dessus d'après les expériences de M. Wolf.

	Mesurée.	Calculée.	Différences.
	mm	mm	mm
1° Épaisseur à 20°....	62,70 — 57,04 = 5,66	5,54 (à 0°)	+ 0,12
2° Épaisseur vers 100°.	61,96 — 57,04 = 4,92	4,97	— 0,05
3° Épaisseur à 50°....	62,40 — 57,04 = 5,36	5,30	+ 0,06

Les résultats sont concordants pour les hautes températures, mais beaucoup moins pour les basses, parce que les gouttes gardent plus difficilement une surface unie. Le contraire a lieu pour les tubes capillaires.

Cette méthode, qui fournit très rapidement et avec une certaine approximation les variations de la tension superficielle des liquides aux hautes températures, pourrait donc être appliquée utilement, surtout dans un appareil assez robuste pour résister à des pressions de plusieurs atmosphères, conditions dans lesquelles on n'a encore, à ma connaissance, aucun renseignement sur les tensions superficielles. Ce sont des recherches que je me propose de poursuivre.

Deuxième procédé. Mesure du poids des gouttes.

Pour étendre au vide la méthode des pesées, j'ai fait travailler, au tour, le creuset, en forme de cylindre bien circulaire, d'une hauteur de 1^{cm}; il a un diamètre de 4^{cm} exactement au rouge sombre. Dans ces conditions, la formule $p = \pi e_t d_t (R - \varepsilon)^2$ donne pour poids des gouttes qui doivent le remplir exactement :

A 100°.............................. $5^{gr},248$
A 0°................................ $5^{gr},881$

On a ainsi, on le voit, à mesurer des variations de poids comprises entre des limites notablement différentes.

Ces poids des sphéroïdes peuvent s'obtenir par la diminution de poids du flacon d'alimentation. Mais une cause d'erreur très considérable est à éviter, le poids de l'eau qui remplit le tube d'alimentation et qui peut s'élever à peu près à 1^{gr}. Voici comment je la supprime. La tare du flacon étant faite, je le remets en place et je produis un tout petit sphéroïde, en m'arrêtant quand une gouttelette reste suspendue au tube d'alimentation; j'enlève alors le flacon; je m'assure qu'un ménisque apparaît bien à l'extrémité inférieure du même tube et pendant l'évaporation du petit sphéroïde, j'ajoute sur le plateau du flacon les poids marqués nécessaires. Je ne fais l'expérience définitive que dans le cas où, après cette évaporation complète, la gouttelette apparaît encore au bout du tube.

Voici les résultats obtenus :

	Pression.	Poids total.	Poids à défalquer pour le tube d'alimentation.	Poids de la goutte.	Différences.	Poids calculé.
°	cm	gr	gr	gr	gr	gr
56	13	7,055	1,54	5,51	−0,110	5,620
56	13	7,105	1,32	5,68	+0,060	»
56	13	6,88	1,48	5,40	−0,22	»
		Moyenne.......		5,53	−0,09	

A cause des trois difficultés suivantes : 1° projections à éviter hors du creuset; 2° remplissage exact et rapide; 3° influence du tube d'alimentation, ce procédé me paraît moins bon que le premier, malgré la limite plus grande des variations à mesurer.

En résumé, la valeur des tensions superficielles des liquides à toute température peut s'obtenir par la mesure des épaisseurs des gouttes caléfiées dans une atmosphère de pression convenable, et d'autant plus exactement que la pression est plus grande.

Mais, pour les applications de cette méthode, je me suis borné, dans ce travail, aux mesures faites à l'air libre.

QUATRIÈME PARTIE.

APPLICATIONS.

Je me suis proposé de déterminer les tensions superficielles d'un grand nombre de liquides à leur température de caléfaction à l'air libre, c'est-à-dire au voisinage de leur point d'ébullition normal. Mon but est de chercher si certaines relations signalées entre les tensions superficielles des liquides froids et leurs autres constantes physiques subsistent à une température plus élevée et de voir d'autre part si, pour certains groupes de liquides, la décroissance de cette tension n'offre pas quelque particularité remarquable.

Je me suis servi uniquement du procédé de mesure au cathétomètre, qui seul fournit une approximation suffisante, ainsi que l'a montré la discussion qui précède.

J'ai fait de longs essais pour utiliser simultanément le procédé par mesure des poids, afin d'avoir directement, par chaque couple de déterminations,

$$e = \sqrt{\frac{4f}{d}}, \qquad p = \pi\sqrt{4fd}\,(\mathrm{R} - 0,2665\,e)^2,$$

l'élimination de d et par suite la valeur même de la tension

$$f = \frac{ep}{4\pi(\mathrm{R} - 0,2665\,e)^2}.$$

Ainsi, pour l'eau, les nombres

$$e = 4^{\mathrm{mm}},992, \qquad p = 4^{\mathrm{gr}},986, \qquad \mathrm{R} = 37^{\mathrm{mm}}$$

me donnent $f_{100} = 5,912$, au lieu du nombre $f_{100} = 5,93$ fourni par la formule de M. Wolf.

Mais, pour ne pas entacher les résultats exacts du premier procédé par les erreurs du second, j'ai préféré m'adresser aux liquides, fort nombreux du reste, dont la dilatation a été mesurée avec tant de précision par Isidore Pierre et Hermann Kopp.

Pour quelques-uns cependant, acide sulfurique, acide hypoazotique, j'ai calculé d_t par la formule de M. Paul de Heen (¹)

$$v = (1 - 1{,}333\,\alpha t)^{-\frac{1}{1{,}333}},$$

dans laquelle α est le coefficient de dilatation à 0°.

Enfin, dans quelques cas, je me suis borné à donner la constante capillaire a^2, pour l'eau oxygénée par exemple, seul liquide qui fournisse des épaisseurs plus grandes que celle de l'eau.

La principale difficulté dans ces applications a été la purification des liquides et surtout leur déshydratation absolue, les plus petites traces d'eau apportant toujours des erreurs considérables, eu égard à la précision des mesures. Je n'ai conservé, du reste, les résultats que lorsque deux échantillons différents, soit préparés au laboratoire, soit fournis par le commerce comme produits purs et rectifiés encore, m'ont donné les mêmes nombres.

Pour chacun de ces liquides, j'ai fait le même nombre de mesures et obtenu la même concordance que dans les expériences de vérification sur les six liquides étudiés vers leur point d'ébullition par M. Mendeleef.

Je ne donnerai donc ici, faute d'espace, que les moyennes des mesures effectuées; je les ai groupées dans le Tableau ci-après, où je compare les tensions superficielles que j'ai déterminées à la température d'ébullition avec les tensions connues à basse température.

(¹) P. DE HEEN, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3ᵉ série, t. IV; 1882. Cité par M. Bouty (*Journal de Physique*, t. III; 1884).

Tablea

Liquides.	Points d'ébullition.	Constantes capillaires à basse température a_0^2	ou a_{15}^2.	Tensions superficiell f_0	ou f_{15}.
Eau	100°	15,332 (1)	»	7,758 (6)	»
Alcool méthylique	66,3	6,016 (2)	»	2,426	»
Alcool éthylique	78	»	5,944 (1)	»	2,365
Alcool propylique	98	»	» (3)	»	2,40
Alcool butylique	109	»	»	»	2,40
Alcool amylique	131	»	6,006 (2)	»	2,445
Éther méthylacétique	59,5	5,47 (4)	»	2,582	»
Éther éthylformique	52	5,60 (4)	»	2,632	»
Éther éthylacétique	74	5,684 (4)	»	2,552	»
Éther éthylbutyrique	119	5,727 (4)	»	2,547	»
Éther éthyliodhydr.	70	»	3,014 (2)	2,909	»
Éther ordinaire	35	»	4,954 (2)	»	1,796
Acide acétique	120	5,576 (4)	»	2,957	»
Acide valérianique	176	»	5,655 (2) / 5,739 (5)	»	2,702

(1) Brunner.
(2) Mendeleef.
(3) Wilhelmy.
(4) Bède.
(5) Rodenbeck.
(6) Wolf.

capitulatif.

sceurs rées.	Constantes capillaires au voisinage du point d'ébullition a_τ^2.	Tensions superficielles au voisinage du point d'ébullition f_τ.	Coefficients de décroissement moyen $\frac{f_\tau - f_t}{\tau - t}$.
m 99	12,47	5,93	$\frac{1,82}{100} = 0,018$
215	5,15	1,963	$\frac{0,46}{51} = 0,0090$
204	5,12	1,908	$\frac{0,457}{63} = 0,0073$
998	4,798	1,7589	$\frac{0,65}{83} = 0,0078$
55	4,651	1,694	$\frac{0,71}{94} = 0,0075$
533	4,60	1,649	$\frac{0,79}{116} = 0,007$
556	4,669	1,859	$\frac{0,723}{59} = 0,012$
106	4,823	2,063	$\frac{0,57}{52} = 0,0109$
003	4,51	1,8416	$\frac{0,71}{74} = 0,0095$
772	3,842	1,479	$\frac{1,068}{119} = 0,009$
218	2,46	2,232	$\frac{0,67}{70} = 0,009$
956	4,37	1,513	$\frac{0,280}{20} = 0,014$
99	4,467	2,104	$\frac{0,853}{120} = 0,007$
73	3,726	1,508	$\frac{1,194}{160} = 0,007$

Tablea

Liquides.	Points d'ébullition.	Constantes capillaires à basse température a_0^2	ou a_{15}^2.	Tensions superficiel[les] à basse température f_0	ou f_{15}.
Chloroforme	63°,5	3,80	»	2,812	»
Formène perchloré...	78	»	»	»	(t?) 2,98
Éthylène perchloré...	123		»	»	(t?) 2,96
Chlorure d'éthylène..	84,92	»	5,21 (2)	»	3,25
Protochlor. de soufre.	139	»	»	»	(t?) 4,74
Bichlorure de soufre..	64	»	»	»	»
Chlorure d'arsenic...	133	»	»	»	»
Bichlorure d'étain ...	115	»	»	»	(t?) 2,71
Sulfure de carbone ..	47,5	»	»	»	(t?) 3,34 3,57
Anhydride sulfureux.	−8	»	»	»	»
Acide sulfurique monohydraté	325	»	6,850 (3)	»	6,33
Glycérine	280	»	10,765 (2)	»	6,80
Acide hypoazotique..	22	»	»	»	(t?) 2,42
Acide azotique monohydraté..........	86	»	»	»	$f_{18} = 4,27$
Eau oxygénée.......	»	»	»	»	»
Perchlor. d'antimoine	»	»	»	»	»
Mercure	360	$a_0^2 = 6,864$ (4) $a_0^2 = 7,8961$ (2)	» »	$f_{-40} = 55,03$ $f = 58,79$	

(1) Dupré.
(2) Quincke.
(3) Frankenheim.
(4) Desains.

écapitulatif (Suite).

isseurs surées.	Constantes capillaires (au voisinage du point d'ébullition)	Tensions superficielles (au voisinage du point d'ébullition)	Coefficients de décroissement moyen
	a^2_τ.	f_τ.	$\frac{f_\tau - f_t}{\tau - t}$.
mm			
,63	3,469	2,440	$\frac{0,412}{63} = 0,0065$
,578	3,323	2,452	»
,536	3,215	2,31	»
,866	4,107	2,370	»
,72	3,699	2,785	»
75	3,781	»	»
442	2,981	2,852	»
033	2,066	2,029	»
06	4,697	2,866	»
667	3,457	2,831	»
40	5,780	4,381	$\frac{1,752}{305} = 0,0057$
22	8,916	5,282	$\frac{1,519}{265} = 0,0057$
615	3,419	2,401	»
492	6,097	4,233 (nombre douteux)	»
40, 5,50, etc.	»	»	»
01	2	»	»
268	5,339	34?	»

L'étude de ces trente liquides m'a démontré trente fois que la mesure des épaisseurs des gouttes caléfiées donne un moyen de constater rapidement et avec exactitude l'état de pureté d'un liquide et surtout son état de déshydratation.

D'autre part, il est probable que la connaissance des tensions superficielles à températures variables apporterait des contributions intéressantes à la Thermodynamique et à la Statique chimique (A. Dupré, Mendeleef, etc.). Ce sont là des questions que je ne me suis pas proposé de résoudre dans ce travail, et pour lesquelles il faudrait s'appuyer sur des relations théoriques bien précises.

Je veux seulement montrer, par quelques exemples, l'utilité que peut avoir un procédé de mesure rapide et exact de la constante capillaire à toute température.

J'appliquerai, pour cela, les nombres précédents à discuter le degré de généralité de certaines relations empiriques qui ont été énoncées à propos des tensions superficielles.

COMPARAISON DES RÉSULTATS.

I. — *Examen de la loi* $\frac{a^2}{cd} = \text{const}$ [1].

MM. Bartoli et Cantoni [1] ont donné la loi suivante :

« Le quotient $\frac{a^2}{cd}$ est égal à une constante pour les liquides contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre et du carbone et un peu plus faible pour les liquides qui contiennent en outre du chlore, du brome et de l'iode, ce qui revient à dire que les chaleurs spécifiques ramenées à l'unité de volume sont proportionnelles à l'ascension des liquides dans les tubes capillaires. »

J'ai cherché à vérifier si cette loi reste vraie à la tempé-

---

[1] *N. Cimento*, t. VI; 1879.

rature d'ébullition. Cette vérification a porté sur ceux des liquides précédemment étudiés, dont Regnault a donné la chaleur spécifique à toute température :

Liquides.	a_τ^2.	c_τ.	d_τ.	$\frac{a^2}{cd}$.
Eau	12,47	1,013	0,95877	12,839
Alcool ordinaire	5,15	0,769381	0,74176	9,024
Éther	4,37	0,54971	0,6886	11,544
Chloroforme	3,469	0,23843	1,4072	10,338
Liqueur des Hollandais	4,107	0,31857	1,1545	8,344
Éther acétique	4,51	0,59019	0,8167	9,356

Cette loi me paraît devenir bien approximative, à température élevée, pour les composés non chlorés comme pour les composés chlorés.

II. — *Remarques sur le décroissement de la tension superficielle de quelques liquides.*

L'examen du Tableau qui précède met en évidence une particularité, qu'il me paraît intéressant de signaler, chez les alcools et les éthers d'un même alcool.

1° *Alcools.* — I. Les tensions superficielles (mesurées au point d'ébullition) vont en décroissant d'une manière notable et très régulièrement à mesure que le point d'ébullition s'élève.

II. Le coefficient moyen de décroissement $\frac{f_\tau - f_t}{\tau - t}$ est très sensiblement le même (sauf pour l'alcool méthylique).

III. Comme tous les alcools ont très sensiblement la même tension à basse température [Mendeleef, Wilhelmy [1]], il en résulte que cette propriété se conserve à une température quelconque.

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV; 1864.

IV. Cette identité du coefficient moyen de décroissement de la tension superficielle me paraît devoir être rapprochée de la propriété suivante, établie par Isidore Pierre ([1]) : « Les alcools méthylique, éthylique et amylique suivent très sensiblement la même loi de contraction à partir de leurs températures d'ébullition respectives. » Et il en est de même des éthers d'un même alcool.

2° *Éthers.* — Les mêmes remarques s'appliquent exactement aux trois éthers éthylformique, éthylacétique et éthylbutyrique, avec un coefficient de décroissement très voisin de 0,009, au lieu du coefficient 0,007 des alcools.

Pour l'éther éthyliodhydrique, le coefficient de décroissement reste bien le même, mais la tension superficielle à 0° est notablement différente.

3° *Acides.* — Les acides acétique et valérianique ont le même coefficient 0,007 que les alcools.

J'ai été conduit à ces remarques par le désir de vérifier sur de plus nombreux exemples qu'il ne l'a fait l'opinion suivante de M. Mendeleef ([2]) :

« La détermination de la cohésion moléculaire pourrait contribuer beaucoup à la connaissance des causes qui font naître les réactions chimiques. On sait que les acides gras réagissent sur les alcools à la température ordinaire beaucoup plus lentement qu'à une température plus élevée ; l'explication la plus simple de ce fait serait la suivante : la réaction a lieu dans les deux cas, parce que la somme des valeurs exprimant la cohésion moléculaire ([3]) des produits de la réaction est toujours plus grande que la somme correspondante des corps réagissants. La réaction étant plus énergique à une température plus élevée, il faut supposer que la somme des cohésions moléculaires des corps

---

([1]) *Recherches sur la Thermométrie*, p. 152.

([2]) *Comptes rendus*, t. LI, p. 98.

([3]) La cohésion moléculaire est le produit $2fp$, p étant le poids atomique.

réagissants diminue plus vite que celle des produits de la réaction. »

Or, il arrive tout au contraire que le coefficient commun 0,007 de décroissement des alcools et des acides organiques est inférieur aux coefficients 0,009 des éthers et 0,018 de l'eau.

L'excès cité par M. Mendeleef, à propos de deux réactions, est d'ailleurs assez faible.

Si la tension superficielle joue réellement un rôle en Statique chimique et intervient en Thermochimie pour le mécanisme des transformations de l'énergie, ne serait-ce donc pas par une tout autre relation qu'il faudrait traduire cette intervention?

Ce sont là des recherches que je me propose de poursuivre en utilisant l'appareil à caléfaction précédemment décrit et le modifiant pour de hautes pressions.

CONCLUSIONS.

L'étude expérimentale que j'ai entreprise me permet d'énoncer les résultats suivants :

I. Le phénomène de caléfaction peut être regardé comme un phénomène capillaire relativement simple, en ce sens que la demi-section méridienne des sphéroïdes larges est exactement représentée *en tous ses points* par la courbe

$$z = + a\sqrt{2}\sin\frac{\beta}{2},$$

$$x = a\sqrt{2}\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\log\operatorname{tang}\frac{\beta}{4}\right),$$

β étant l'inclinaison de la tangente, a^2 la première constante capillaire.

II. La possibilité d'identifier cette courbe avec l'image photographique des gouttes caléfiées tient à ce que l'*angle de raccordement* du liquide avec la plaque chaude est *rigoureusement de* 180°.

III. Les équations ci-dessus traduisant un équilibre qui s'établit uniquement entre les deux forces suivantes, tension superficielle et pression hydrostatique, il en résulte qu'il n'y a plus dans la caléfaction aucune action moléculaire de la plaque sur le liquide, qu'il y a donc, non pas diminution de la grandeur des forces capillaires, mais suppression complète de l'une, l'attraction de la plaque, et conservation intégrale de l'autre, la tension superficielle.

IV. Si l'on ne peut réaliser facilement des gouttes *circulaires* d'un diamètre qui surpasse quatre fois la hauteur, à partir de ces dimensions, les gouttes prennent une forme allongée qui permet de les assimiler, vers leur milieu, à des gouttes cylindriques, en sorte que les équations précédentes représentent avec une exactitude physique suffisante leur profil transversal. Cette forme, du reste, n'est pas modifiée d'une façon appréciable par les alternatives de contact de la goutte avec la plaque.

V. Le phénomène de caléfaction fournit donc une méthode exacte et commode pour la mesure des tensions superficielles au voisinage de la température d'ébullition, par la détermination des épaisseurs de ces gouttes allongées elliptiquement : $e = a\sqrt{2}$.

VI. En vue d'étendre cette mesure à toutes les températures, j'ai établi que la température de caléfaction est, à toute pression, très peu inférieure à la température d'ébullition régulière sous la même pression, la différence entre ces deux températures croissant avec la pression.

VII. La formule empirique qui traduit la variation de la température de l'eau en caléfaction avec la pression, depuis 4^{mm} jusqu'à 760^{mm}, est

$$\log F_t = 5{,}801415 - 5{,}124496 \times 0{,}9941909^t.$$

VIII. Les limites entre lesquelles cette formule a été vérifiée sont les suivantes : $96^\circ{,}5$ pour la pression de

760^{mm}, glaçon produit directement par caléfaction au voisinage de 5^{mm}.

IX. Dans une enceinte à atmosphère variable, de 5^{mm} à 760^{mm}, les épaisseurs des gouttes d'eau varient bien (de 5^{mm},54 à 4^{mm},99) conformément à la formule empirique donnée par M. Wolf pour la constante capillaire de l'eau, et il en est de même de leur poids pour un rayon équatorial donné.

X. J'ai appliqué cette méthode à la mesure des tensions superficielles, au voisinage du point d'ébullition, pour une trentaine de liquides dont on connaît les densités dans les mêmes conditions, et j'ai déduit de ces résultats le coefficient moyen de décroissement de ces tensions.

XI. Cette détermination m'a permis de discuter la généralité de quelques relations empiriques concernant les tensions superficielles.

XII. Elle m'a révélé, d'autre part, la particularité suivante : « Les cinq premiers alcools ont à toute température très sensiblement la même tension superficielle, et il en est de même des éthers éthyliques des acides gras. »

Ce travail n'aurait pu être terminé sans les précieuses ressources qui m'ont été largement accordées par M. Ditte. Que mon savant Maître et Doyen honoraire me permette de lui adresser ici l'hommage de ma reconnaissance respectueuse. Je prie également M. Neyreneuf, Professeur de Physique à la Faculté de Caen, d'agréer mes vifs remerciements pour l'utile hospitalité qu'il m'a offerte dans son laboratoire, et M. Damien, Professeur à la Faculté de Lille, pour les instruments qu'il a bien voulu me prêter.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA PRÉPARATION DU FLUORURE D'ÉTHYLE;

Par M. Henri MOISSAN.

Bien que le nombre des publications faites chaque année en Chimie organique soit très élevé, il n'y a eu jusqu'ici qu'un petit nombre de recherches entreprises sur les composés organiques fluorés. L'abandon de ce sujet tient, selon nous, à la difficulté des manipulations et surtout aux complications produites par la présence du fluor dans les analyses.

Nous allons résumer rapidement ce qui a été publié sur cette question. En 1870, Schmidt et Gehren indiquèrent l'existence d'un acide méta-fluobenzoïque ([1]). Quelques années plus tard, en 1879, W. Lenz prépara l'acide fluobenzolsulfonique ([2]).

Dans un travail étendu, Paterno et Oliveri, en Italie ([3]), étudièrent avec soin les trois acides fluobenzoïques isomères et les acides fluotoluidique et fluoanisique. Ces savants préparèrent ces composés en partant de l'acide diazobenzoïque qu'ils décomposaient par une solution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique. Ils conclurent de leurs recherches que, contrairement à ce qui avait été indiqué par Schmitt et Gehren, les acides fluobenzoïques

---

([1]) Schmitt et Gehren, *Journal für praktische Chemie*, vol. I, p. 394.

([2]) W. Lenz, *Sur l'acide fluobenzolsulfonique et la température de fusion des composés substitués fluobenzolsulfoniques* (*Berichte*, t. XII, p. 581; 1883).

([3]) E. Paterno et V. Oliveri, *Recherches sur les trois acides fluobenzoïques isomères et sur les acides fluotoluidique et fluoanisique* (*Gazetta chimica italiana*, t. XII, p. 85; 1882).

avaient des points de fusion moins élevés que les acides chlorés correspondants. Ils insistent aussi sur les difficultés de dosage que ces différents composés leur ont présentées. Dans un nouveau Mémoire (¹), paru en 1883, les mêmes auteurs obtinrent le fluobenzol et le fluotoluène en chauffant en tubes scellés, en présence d'acide fluorhydrique, les acides diazobenzolsulfonique et diazotoluolsulfonique.

On sait que l'acide benzoïque absorbé par les animaux se transforme et fournit de l'acide hippurique. En 1883, Coppola démontra que, dans les mêmes conditions, l'acide fluobenzoïque peut produire un acide fluohippurique (²).

De nouvelles recherches sur les composés organiques fluorés furent entreprises par O. Wallach, en 1886 (³). Ce savant obtint avec facilité le fluobenzol en faisant réagir la diazobenzolpipéridine sur l'acide fluorhydrique; ce procédé fournit de très bons rendements. Il obtint de même le fluotoluol et, poursuivant ces recherches, il prépare et étudie le fluonitrobenzol, la fluoraniline et ses sels. Dans un deuxième Mémoire, Wallach et Heusler (⁴) reprennent un certain nombre de déterminations relatives au fluobenzol et à la fluoraniline, et ils étudient ensuite la fluobenzoldiazopipéridine, le difluobenzol, le fluochlorobenzol, le fluophénol et quelques autres dérivés fluorés.

Ces différentes recherches ont donc porté spécialement sur la série aromatique, et aucun travail important n'a été publié sur les composés fluorés de la série grasse.

Nous avons pensé qu'il était utile d'entreprendre cette étude, d'abord pour reconnaître si les puissantes affinités

---

(¹) V. Paterno et Oliveri, *Gazetta chimica italiana*, t. XIII, p. 533.
(²) Coppola, *Gazetta chimica italiana*, t. XIII.
(³) O. Wallach, *Annales de Liebig*, t. CCXXXV, p. 255; 1886.
(⁴) O. Wallach et Heusler, *Annales de Liebig*, t. CCXLIII, p. 219; 1887.

du fluor n'imprimeraient pas à ces composés des propriétés particulières, et enfin pour fixer d'une façon définitive la place du fluor dans la classification des métalloïdes. En effet, les propriétés générales du fluor et les réactions que ce gaz fournit en présence de l'eau, des chlorures, des bromures et des iodures semblent indiquer nettement qu'il doit être placé en tête de la famille du chlore. Pour qu'il ne puisse rester aucun doute sur ce point, il fallait cependant se rendre compte si les dérivés organiques fluorés venaient, par leurs propriétés générales et surtout physiques, se placer avant les dérivés similaires chlorés et bromés. De plus, les différents expérimentateurs que je viens de citer n'avaient employé jusqu'ici, pour obtenir des combinaisons fluorées, qu'un seul procédé, fondé sur l'emploi de l'acide fluorhydrique. J'ai pensé que la question pouvait être abordée autrement, et j'ai pu utiliser les deux réactions suivantes qui fournissent un grand nombre de composés organiques fluorés :

1° Action du fluorure d'argent sur le dérivé organique iodé;

2° Action du trifluorure d'arsenic sur le composé chloré.

Dans certains cas, la réaction commence à froid et se fait alors avec facilité dans des vases de métal ou même de verre. Lorsqu'il est nécessaire d'élever la température, l'appareil se complique nécessairement, et l'on ne doit pas oublier que le fluorure d'arsenic est un corps toxique et d'un maniement dangereux.

Nos premières recherches ont porté sur le fluorure d'éthyle ou éther éthylfluorhydrique. Ce composé a été plutôt entrevu qu'étudié, et son analyse n'a jamais été faite. Reinsch, par exemple, le regarde comme un corps liquide, tandis que M. Fremy lui attribue l'état gazeux.

Reinsch [1], pour obtenir le fluorure d'éthyle, faisait arriver dans de l'alcool absolu des vapeurs d'acide fluorhydrique produit par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium. Il distillait ensuite le liquide dans un appareil de platine, recueillait le premier quart, et l'eau en précipitait un liquide mobile volatil qu'il regardait comme l'éther éthylfluorhydrique. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience en employant de l'alcool absolu et de l'acide fluorhydrique anhydre obtenu au moyen du fluorhydrate de fluorure de potassium, et jamais nous n'avons pu séparer de corps liquide par addition d'eau. Les deux liquides ont toujours été miscibles en toutes proportions. Si l'on répète cette expérience en préparant l'acide fluorhydrique, ainsi que Reinsch l'a fait au moyen du fluorure de calcium, en ayant bien soin de ne pas distiller d'acide sulfurique, on n'obtient pas de meilleur résultat. Il est impossible de rien séparer par l'eau dans le quart de l'alcool distillé.

M. Fremy [2] a obtenu le fluorure d'éthyle en chauffant dans un appareil de platine un mélange de sulfovinate de potasse et de fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce savant signale l'existence de ce composé, sans insister sur ses propriétés et sur sa composition.

Préparation. — Les différents procédés de préparation du chlorure d'éthyle ne semblent pas s'appliquer au fluorure. L'action de l'acide fluorhydrique sur l'alcool éthylique, action qui mériterait d'être reprise avec soin, ne nous a pas fourni de résultats bien nets. Nous avons essayé alors de faire réagir le pentafluorure de phosphore sur l'alcool anhydre. Le gaz pentafluorure de phosphore est absorbé avec facilité par l'alcool, et la réaction est dif-

---

(1) Reinsch, *Journal für prakt. Chem.*, t. XIX, p. 314.

(2) Fremy, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 13).

férente suivant qu'on arrête de suite l'expérience après le passage du gaz, ou lorsqu'on abandonne le tout au repos pendant quelques semaines. Dans le premier cas, si l'on fractionne de suite dans un appareil en métal, on obtient des liquides fluorés et un dégagement régulier d'oxyfluorure de phosphore. Dans le second cas, il se produit un corps liquide fluoré, facilement volatil, et de l'éther triéthylphosphorique. La quantité de liquides organiques fluorés que nous avons eue à notre disposition ne nous a pas permis de terminer cette étude.

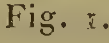
Enfin, après de nombreux essais, nous avons pu obtenir une méthode de préparation simple et facile, en faisant réagir le fluorure d'argent anhydre sur l'iodure d'éthyle.

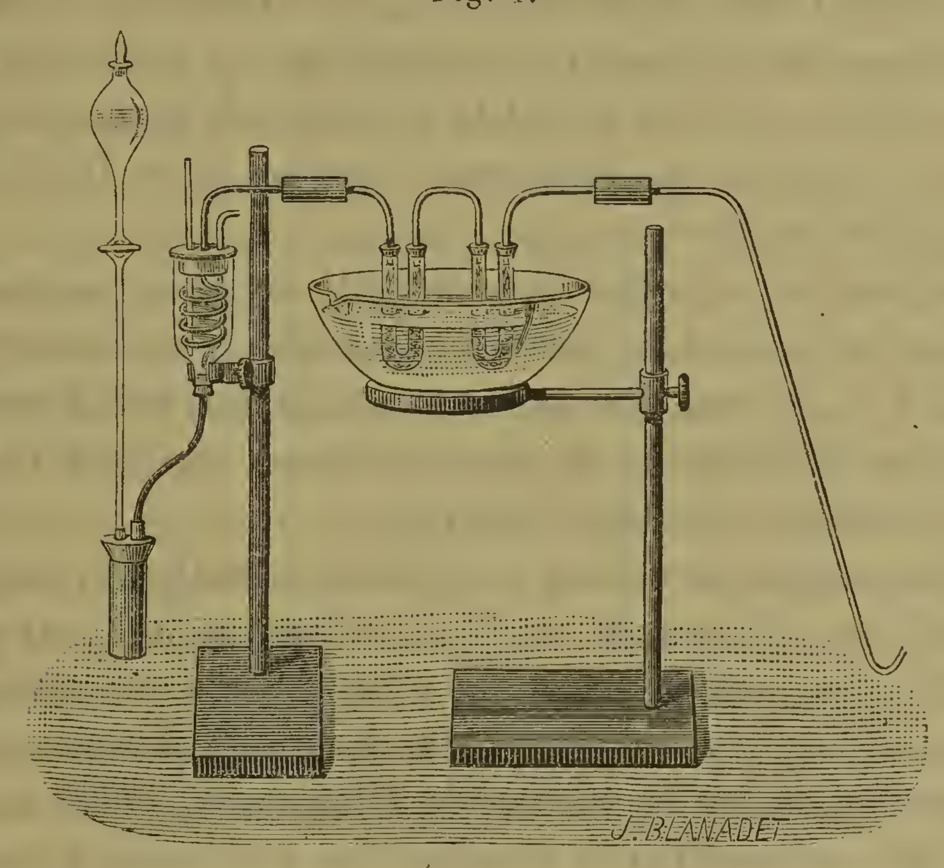
Le fluorure d'argent a été préparé en décomposant le carbonate d'argent par l'acide fluorhydrique pur jusqu'à réaction nettement acide. Le liquide filtré est évaporé rapidement, d'abord au bain-marie jusqu'à cristallisation, puis séché dans le vide sec, en ayant soin, comme nous l'avons déjà fait pour le fluorhydrate de fluorure de potassium, de triturer souvent la masse, afin de briser les petits cristaux jaunes qui se produisent. La dessiccation devient ainsi complète. Le carbonate d'argent employé dans cette préparation était obtenu en mélangeant deux solutions, l'une d'azotate d'argent et l'autre de bicarbonate de soude, et en lavant ensuite longtemps par décantation le précipité obtenu.

Si l'on projette du fluorure d'argent anhydre dans un excès d'iodure d'éthyle froid, on voit aussitôt un gaz se dégager en abondance et, en quelques instants, tout le fluorure est transformé en iodure d'argent de couleur jaune. Cette réaction est générale et peut s'appliquer à la préparation d'un grand nombre d'éthers fluorhydriques. Le plus souvent, elle commence à la température ordinaire et, dans certains cas, on doit modérer la réaction en

refroidissant le vase dans lequel elle se produit. Elle a fourni jusqu'ici de bons résultats pour la préparation des fluorures de méthyle ([1]), d'éthyle, de propyle ([2]), d'isopropyle, d'isobutyle et d'amyle ordinaire.

Pour obtenir le fluorure d'éthyle, on place le fluorure d'argent dans un petit tube de laiton et l'on adapte à ce dernier un bouchon de liège donnant passage à un tube abducteur en plomb et à un tube à brome permettant de faire couler goutte à goutte l'iodure d'éthyle. Le tube à déga-


Fig. 1.



gement en plomb s'élève au-dessus de l'appareil et prend la forme d'un serpentin que l'on maintient dans du chlorure de méthyle en ébullition tranquille à — 23°. Il est

---

([1]) MOISSAN et MESLANS, *Preparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. CVII, p. 1155).

([2]) MESLANS, *Préparation et propriétés du fluorure de propyle et du fluorure d'isopropyle* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. CVIII, p. 352).

facile de condenser ainsi la majeure partie des vapeurs d'iodure d'éthyle entraînées avec le fluorure gazeux et de ramener le liquide dans l'appareil contenant le fluorure d'argent. Deux tubes en U, en verre, remplis de fluorure d'argent sec et maintenus à + 40°, retiennent les dernières traces d'iodure. Enfin, le gaz est recueilli sur le mercure dans des flacons de verre séchés avec soin.

Le fluorure d'argent en excès au contact de l'iodure d'éthyle s'échauffe rapidement, et il se dégage aussitôt un corps gazeux, en même temps que le fluorure d'argent jaune prend une teinte marron. Il s'est produit dans ces conditions un fluoiodure d'argent qui, à 100°, en présence d'une nouvelle quantité d'iodure d'éthyle, va continuer à fournir un dégagement gazeux avec formation finale d'iodure d'argent.

Propriétés.— Le fluorure d'éthyle est un corps gazeux, incolore, d'une odeur éthérée, agréable, pouvant être liquéfié à — 32° sous la pression normale. On voit donc que son point d'ébullition est bien inférieur à celui des chlorure, bromure et iodure d'éthyle.

A la température de 19°, le fluorure d'éthyle peut être liquéfié dans l'appareil de M. Cailletet sous la pression de 8^{atm}. On obtient dans ces conditions un liquide incolore, n'attaquant pas le verre sec et dissolvant en petites quantités le soufre, le phosphore et les corps gras. En augmentant la pression, on peut ensuite, par la détente, passer de l'état liquide à l'état solide; il se produit une neige blanche reprenant presque instantanément l'état liquide.

La densité de ce corps gazeux a été déterminée par une méthode que nous décrirons ultérieurement, et la moyenne de trois expériences a fourni le chiffre 1,70. La densité théorique serait 1,684.

Le fluorure d'éthyle est soluble dans un assez grand nombre de corps liquides. L'eau privée d'air en dissout,

à la température ordinaire, une notable quantité : 100^{cc} d'eau à 14° absorbent 198^{cc} de gaz. Un fragment de potasse ajouté à cette solution en dégage presque tout le gaz. La solubilité du fluorure d'éthyle est surtout très grande en présence de liquides dont la composition est similaire : 100^{cc} d'iodure d'éthyle dissolvent environ 1480^{cc} de fluorure. Le bromure d'éthyle, l'éther ordinaire, et surtout l'alcool anhydre, en dissolvent aussi de grandes quantités. Par une élévation de température, il est facile de séparer le fluorure d'éthyle de ces différents liquides et de le régénérer avec toutes ses propriétés. L'acide sulfurique bouilli absorbe aussi, par l'agitation, le gaz fluorure d'éthyle..

Chauffé dans une cloche courbe de verre, au rouge sombre pendant plusieurs heures, le fluorure d'éthyle fournit un mélange complexe de carbures ne renfermant que des traces de fluorure de silicium. Sous l'action de l'étincelle d'induction faible, le volume augmente beaucoup, en donnant surtout de l'éthylène, de l'acide fluorhydrique et une petite quantité d'acétylène, sans dépôt de charbon. En présence de fortes étincelles, dépôt de charbon, avec formation d'acétylène, d'éthylène, de propylène, etc. L'analyse qualitative de ces mélanges gazeux a été faite d'après les méthodes indiquées par M. Berthelot, dans ses Mémoires sur la synthèse des carbures d'hydrogène [1].

En déplaçant le gaz par du mercure et en le faisant passer très lentement dans un tube de platine chauffé au rouge sombre, on obtient de l'acide fluorhydrique mélangé de carbures d'hydrogène absorbables en partie par l'acide sulfurique bouilli, et dont le résidu diminue à nouveau au contact de l'eau bromée. Lorsque l'appareil est démonté,

---

[1] BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 161.

on trouve à l'intérieur du tube de platine une petite quantité de carbone peu adhérent qui, traité, comme l'a conseillé M. Berthelot ([1]), par un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, disparaît facilement. Ce carbone est entièrement formé de noir de fumée et ne contient pas de graphite.

Le fluorure d'éthyle est un gaz combustible, brûlant, lorsqu'il est pur, avec une flamme bleue. Une trace de chlorure d'éthyle ou de méthyle donne à la flamme une coloration verte. Dans la combustion du fluorure d'éthyle, il se produit d'abondantes fumées d'acide fluorhydrique qui corrodent la partie supérieure de l'éprouvette. Additionné d'une petite quantité d'oxygène, ce gaz brûle dans un tube allongé, avec une flamme blanche, en fournissant un léger dépôt de charbon. Enfin, en présence d'un excès d'oxygène, il produit, au contact d'une flamme, une violente détonation.

Chauffé à 100° en tube scellé, en présence d'une solution très étendue de potasse, le fluorure d'éthyle est décomposé et fournit principalement un fluorure alcalin, de l'alcool et surtout de l'éther ordinaire. Chaque fois, d'ailleurs, que le fluorure d'éthyle, au moment de sa production, s'est trouvé en présence de composés hydratés, il y a eu décomposition du fluorure et formation d'oxyde d'éthyle. C'est sans doute cette réaction qui a toujours empêché l'éthérification directe de l'alcool par l'acide fluorhydrique.

Le chlore ne réagit pas sur le fluorure d'éthyle à l'obscurité dans l'espace de quelques heures. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor gazeux dans un flacon rempli de chlorure d'éthyle, il y a toujours mise en liberté de chlore, qu'il est facile de caractériser en dissol-

---

([1]) Berthelot, *Recherches sur les états du carbone* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 392).

vant le gaz dans une petite quantité d'eau. Le liquide ainsi obtenu décolore l'indigo et fournit avec l'azotate d'argent un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide azotique.

En résumé, le fluor déplace le chlore de sa combinaison organique, comme il le fait pour les composés métalliques.

Action toxique du fluorure d'éthyle. — L'action du fluorure d'éthyle sur les animaux semble être différente de celle du chlorure d'éthyle. On sait que ce dernier corps a été indiqué dès 1831, par Hérat et de Lens, comme pouvant produire l'anesthésie, et qu'il a été employé par Steffen, en 1878, une vingtaine de fois pour amener l'anesthésie chez l'homme. Nous devons ajouter que l'emploi du chlorure d'éthyle n'a jamais été très important; on lui a reproché de produire des convulsions et l'arrêt de la respiration. Nous avons pensé cependant qu'il était utile, au point de vue chimique, de comparer l'action du chlorure et du fluorure d'éthyle.

Pour cela, nous avons disposé deux appareils identiques, formés par une cloche de $7^{lit},500$, dans laquelle on pouvait faire arriver lentement, en le déplaçant par du mercure, un volume déterminé de gaz chlorure ou fluorure d'éthyle.

1re *cloche :* cobaye femelle de 350^{gr}. — On fait passer lentement le fluorure d'éthyle; dès le début, agitation, respiration plus rapide, poils hérissés. Après trente minutes, l'atmosphère contenant 3,30 pour 100 de fluorure, l'animal semble excité, puis, la teneur augmentant, il se produit des secousses convulsives, une respiration saccadée et de la paraplégie du train postérieur. L'animal tombe ensuite sur le côté et, lorsque la proportion de fluorure atteint le chiffre de 6 à 7 pour 100, les mouvements du thorax s'arrêtent. La cloche est ouverte, et, malgré un essai de respiration artificielle, le cobaye n'a plus

donné signe de vie. A l'autopsie, les poumons étaient rosés, le sang d'une belle couleur rouge, les ventricules du cœur étaient contractés et les oreillettes battaient encore une heure et demie après la mort apparente.

2e *cloche :* cobaye femelle de 355gr. — Le gaz chlorure d'éthyle a été déplacé peu à peu par du mercure et l'anesthésie s'est produite lorsque l'atmosphère de la cloche contenait 8 pour 100 de chlorure. L'animal ayant été sorti de l'appareil, le réveil a été rapide; nous avons constaté ensuite un peu de parésie du train postérieur.

Deux autres expériences faites avec le fluorure d'éthyle ont fourni les mêmes résultats. Lorsque la dose n'atteint pas 6 à 7 pour 100, l'animal peut être retiré de la cloche sans présenter autre chose que de l'agitation et quelques phénomènes de paraplégie. D'après ces premières expériences, le fluorure d'éthyle ne paraît pas posséder de propriétés anesthésiques. Cependant, chez un lapin auquel nous avions fait respirer, au moyen d'une muselière, un mélange d'air et de fluorure d'éthyle, on a pu, pendant quelques instants très courts, toucher la cornée avec un fragment d'allumette sans produire le mouvement des paupières. L'animal rendu à lui-même a continué à se bien porter, tout en présentant, pendant plusieurs jours, une très grande agitation.

En résumé, si le fluorure d'éthyle a des propriétés anesthésiques, la zone maniable doit être très peu étendue et, si la quantité augmente, ce gaz devient très rapidement toxique.

ANALYSE DU FLUORURE D'ÉTHYLE.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Pour doser le carbone et l'hydrogène dans le fluorure d'éthyle, on a dû modifier la méthode ordinaire d'analyse des composés organiques, qui consiste à brûler la substance dans un tube de verre au moyen d'oxyde de cuivre. Les corps orga-

niques fluorés chauffés dans du verre fournissent, en effet, du fluorure de silicium. Nous nous sommes assuré, par des expériences préliminaires, que ce gaz n'était pas détruit par l'oxyde de cuivre maintenu au rouge sombre; de plus, si l'on fait passer à chaud des vapeurs d'acide fluorhydrique dans un tube de métal rempli d'oxyde de cuivre, tout l'acide n'est pas décomposé et l'eau obtenue attaque le verre et rougit fortement le papier de tournesol.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons déterminé la combustion du composé organique dans un tube métallique, au moyen d'un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb. Ce dernier corps retient tout le fluor à l'état d'oxyfluorure, et la vapeur d'eau et l'acide carbonique sont recueillis comme d'habitude dans des tubes de verre pesés au préalable.

L'analyse est disposée de la façon suivante.

Un tube de cuivre rouge renferme le mélange d'oxyde de cuivre et de litharge, cette dernière étant à peu près dans la proportion de 20 pour 100. Deux tubes de plomb, contournés en spirale et traversés par un courant d'eau, permettent de refroidir les extrémités des tubes de cuivre, dont le milieu est porté au rouge. Deux bouchons de liège ferment le tube et le mettent en communication, d'un côté avec les appareils pesés, de l'autre avec un tube abducteur qui laisse passer le fluorure d'éthyle. Ce dernier est déplacé lentement d'un flacon taré par du mercure sec et passe au travers du mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb maintenu au rouge sombre. Un courant d'oxygène pur et sec balaye ensuite tout l'appareil pendant environ quarante-cinq minutes. Enfin, après détermination de la pression atmosphérique, au début et à la fin de l'analyse, on note la température du fluorure d'éthyle et le poids du mercure qui a empli le flacon. On ramène le volume du gaz à 0° et à 760, on en calcule le

poids, et il est facile ensuite de déterminer le carbone et l'hydrogène d'après les quantités d'eau et d'acide carbonique obtenus.

Il est très important, pour établir les résultats, de s'assurer de la pureté du gaz employé. Pour cela, avant l'analyse, on en prélève sur la cuve à mercure un échantillon de quelques centimètres cubes, qui sert à doser la petite quantité d'air que le fluorure peut contenir.

Ce procédé de dosage nous a toujours fourni des résultats comparables. Au contraire, les essais tentés pour doser le carbone et l'hydrogène du fluorure d'éthyle au moyen d'une analyse eudiométrique ont toujours laissé à désirer. Si, en effet, nous essayons de brûler un éther fluoré gazeux au moyen d'un excès d'oxygène, il se formera de l'eau et de l'acide fluorhydrique qui, au contact du verre, produira de suite du fluorure de silicium.

La composition théorique, en poids, du fluorure d'éthyle est de :

Carbone	50
Hydrogène	10,41
Fluor	39,59
	100,00

Les dosages du carbone et de l'hydrogène par la méthode que nous venons d'indiquer nous ont fourni les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.
Carbone	49,29	49,21	50,45	50,30
Hydrogène	10,38	10,42	10,49	10,46

Dosage du fluor. — J'ai pensé que le dosage du carbone et celui de l'hydrogène n'étaient pas suffisants pour établir la formule du fluorure d'éthyle. J'ai tenu, en outre, à déterminer la quantité de fluor renfermé dans ce composé et, après bien des essais, j'y suis arrivé en utili-

sant la propriété que possède ce gaz d'être absorbé par l'acide sulfurique. Si le fluorure d'éthyle bien sec n'attaque pas le verre, il n'en est pas de même en effet du liquide obtenu en dissolvant ce gaz dans l'acide sulfurique.

D'après la formule du fluorure d'éthyle, ce gaz doit donner le quart de son volume de fluorure de silicium. Pour effectuer le dosage du fluor, on place un volume déterminé de fluorure d'éthyle (15^{cc} à 20^{cc}), dans un tube de verre fermé par du mercure, en présence d'une très petite quantité d'acide sulfurique bouilli. Si l'on employait un ou deux centimètres cubes d'acide sulfurique, on devrait tenir compte de la solubilité du fluorure de silicium dans ce liquide, solubilité que l'on détermine en même temps que se fait l'analyse par une expérience comparative. Par l'agitation, le gaz est presque entièrement absorbé; l'attaque du verre se produit alors lentement et, après sept à huit jours, il ne reste dans le tube que du fluorure de silicium. On transvase sur la cuve à mercure, et, par la détermination du volume de fluorure de silicium ramené à 0° et à 760, il est facile d'évaluer la quantité de fluor. Dans toutes nos expériences, la diminution a toujours été du quart du volume de fluorure gazeux mis en expérience :

Volume primitif...	14,21	14,42	18,07	12,23
Diminution.......	3,46	3,55	4,51	3,01

En résumé, la réaction du fluorure d'argent sur les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'amyle peut fournir avec facilité les éthers fluorés qui n'avaient pas été étudiés jusqu'ici. Bien que les conditions d'éthérification des alcools par l'acide fluorhydrique semblent être différentes de celles fournies par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, les propriétés générales des éthers fluorés sont comparables le

plus souvent à celles des éthers chlorés. Ces éthers sont doués d'une stabilité plus grande, ils se saponifient plus difficilement que les éthers chlorés. Le point d'ébullition du fluorure d'éthyle est bien inférieur à celui des chlorure, bromure et iodure d'éthyle. Nous trouvons en effet pour ces composés les différences suivantes :

Fluorure d'éthyle	-32
Chlorure d'éthyle	$+12$
Bromure d'éthyle	$+38,8$
Iodure d'éthyle	$+72$

Cette différence se continue, d'ailleurs, pour les points d'ébullition des autres composés de la même série; elle est d'environ 42° entre le fluorure et le chlorure :

Fluorure de propyle	$+2°$ (Meslans).	Chlorure de propyle	$+45$
» d'isopropyle	$-5°$ (Meslans).	» d'isopropyle	$+36$

Enfin, lorsqu'on s'élève dans la série en partant du méthyle, on remarque que les éthers fluorés, jusqu'au fluorure de butyle, sont gazeux; le fluor, en se substituant au chlore dans la molécule, abaisse donc, et de beaucoup, le point d'ébullition.

RECHERCHES SUR LE FLUORURE D'ARSENIC;

PAR M. H. MOISSAN.

Dans différentes Communications (1), nous avons déjà indiqué les recherches que nous avions entreprises sur ce

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 874, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 472.

composé. Nous ajouterons dans cette Note quelques faits nouveaux à ce qui a déjà été publié sur ce sujet.

Le trifluorure d'arsenic a été découvert par Dumas ([1]), en 1826. Ce savant le préparait en chauffant un mélange d'acide arsénieux et de fluorure de calcium en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Beaucoup plus tard, M. Emerson Mac Ivor ([2]) reprend l'étude du trifluorure d'arsenic, le prépare par la méthode de Dumas et en détermine la densité et le point d'ébullition. Dans un nouveau Mémoire ([3]), le même auteur conseille, pour obtenir le trifluorure d'arsenic, de distiller un mélange de chlorure d'arsenic, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, ou de faire réagir à chaud le fluorure d'ammonium sur le trichlorure d'arsenic.

Formation. — Le trifluorure d'arsenic peut s'obtenir par l'union directe du fluor et de l'arsenic, ainsi que nous l'avons démontré précédemment, mais il se formera avec facilité chaque fois que l'acide fluorhydrique anhydre se trouvera au contact d'acide arsénieux. C'est ainsi, par exemple, que, si l'on projette de l'acide arsénieux en poudre dans de l'acide fluorhydrique, il se produit un bruissement indiquant une action énergique; des vapeurs abondantes se dégagent et, en distillant le résidu à la température de 70°, on obtient dans le récipient entouré de glace du fluorure d'arsenic liquide. La réaction est identique si l'on chauffe dans un appareil en laiton un mélange intime de fluorhydrate de fluorure de potassium et d'acide arsénieux.

Le trifluorure d'arsenic peut encore s'obtenir en chauffant du chlorure d'arsenic en présence de fluorure de

---

([1]) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXI, p. 433; 1826.

([2]) Mac Ivor, *Sur un fluorure d'arsenic* (*Chemical News*, t. XXX, p. 169).

([3]) Mac Ivor, *Chemical News*, t. XXXII, p. 232.

plomb ou de fluorure d'argent. Il se produit du chlorure de plomb ou d'argent et du fluorure d'arsenic.

Préparation. — Les différentes réactions indiquées ci-dessus ne donnant que de faibles rendements, nous avons toujours employé dans nos recherches la méthode de préparation de Dumas, en ayant soin seulement de doubler la quantité d'acide sulfurique à employer.

L'acide arsénieux est séché dans le vide sec; le fluorure de calcium, bien exempt de carbonate de chaux, est calciné au four Perrot. On place ensuite dans une cornue tubulée en verre épais, de 4^{lit}, 2^{kg} d'acide sulfurique pur, bien exempt d'acide chlorhydrique, auquel on ajoute par petites portions 1^{kg} d'un mélange intime à poids égaux de fluorure de calcium et d'acide arsénieux. Le col de la cornue s'adapte à un récipient en plomb entouré d'eau glacée, et l'on chauffe avec précaution l'appareil pendant plusieurs heures. Le liquide obtenu est rectifié ensuite dans un alambic en platine à la température de 65°. Ces diverses manipulations doivent être faites dans une cage fermée possédant un tirage énergique.

Lorsque l'on veut conserver le fluorure d'arsenic pendant plusieurs jours, il faut éviter de le placer dans un flacon de verre bouché à l'émeri, sans quoi le bouchon ne tarde pas à adhérer au verre et le fluorure de silicium qui se forme lentement prend une tension telle que le flacon vole en éclats. La plus petite trace d'eau suffit pour produire cet accident. Le mieux est de le conserver dans une bouteille de platine fermée par un bouchon de même métal. Le tout est placé sous une cloche de verre, en présence d'un cristallisoir à demi rempli d'acide sulfurique.

Propriétés physiques. — Le trifluorure d'arsenic est un corps liquide, incolore, très mobile, fumant à l'air.

Son point d'ébullition, que nous avons déterminé au moyen d'un petit appareil en platine analogue à celui de

M. Berthelot, mais chauffé dans un bain d'huile, a été trouvé de 63° sous la pression de 750. D'après Mac Ivor [1], le point d'ébullition du fluorure d'arsenic était compris entre 63° et 66°.

La densité de ce composé a été prise par la méthode du flacon, et deux déterminations nous ont donné le même chiffre, 2,73, qui correspond exactement au chiffre indiqué par Mac Ivor.

Ce corps liquide n'avait pas encore été solidifié. C'était là cependant une expérience très simple, à laquelle nous sommes arrivé en refroidissant, au moyen de chlorure de méthyle, le trifluorure d'arsenic placé dans un petit creuset de platine fermé. Le trifluorure d'arsenic bien rectifié se solidifie à — 8°,5. Il prend alors l'apparence d'une masse de cristaux enchevêtrés et semble être mauvais conducteur de la chaleur.

L'action du courant sur le trifluorure liquide et l'action de l'étincelle d'induction sur ce même fluorure maintenu à l'état gazeux ont fourni des résultats qui ont été décrits dans un Mémoire précédent.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur le trifluorure d'arsenic a été étudiée de la façon suivante. Dans une cloche courbe remplie de mercure, on fait passer une petite quantité de fluorure d'arsenic. On chauffe légèrement, de façon à amener le liquide à l'état gazeux; puis la partie courbée est portée au rouge sombre pendant environ trente minutes. L'appareil reprend ensuite la température du laboratoire. Dans ces conditions, il ne se forme pas de dépôt d'arsenic; mais une poussière blanchâtre, présentant toutes les réactions de l'acide arsénieux, tapisse l'intérieur de l'éprouvette et il reste un corps gazeux qui est entièrement formé de fluorure de silicium. En présence du verre au rouge sombre, le fluorure d'ar-

---

[1] Mac Ivor, *Chemical News*.

senic fournit donc de l'acide arsénieux et du fluorure de silicium. L'arsenic a été complètement transformé en acide arsénieux par l'oxygène de la silice

$$4AsFl^3 + 6SiO^2 = 3Si^2Fl^4 + 4AsO^3.$$

Action du trifluorure d'arsenic sur les chlorures de métalloïdes. — Le fluorure d'arsenic en présence de certains chlorures de métalloïdes produit, même à froid, une réaction énergique qui a permis à M. Thorpe ([1]) de préparer le pentafluorure de phosphore et qui nous a fourni le gaz trifluorure de phosphore. Une double décomposition se produit et le corps gazeux est mis en liberté

$$AsFl^3 + PhCl^3 = AsCl^3 + PhFl^3,$$
$$5AsFl^3 + 3PhCl^5 = 5AsCl^3 + 3PhFl^5.$$

Cette réaction se produit aussi avec facilité au contact du chlorure de silicium. Nous avons versé goutte à goutte du fluorure d'arsenic sur du chlorure de silicium et nous avons obtenu de suite un violent dégagement de gaz fluorure de silicium

$$4AsFl^3 + 3Si^2Cl^4 = 4AsCl^3 + 3Si^2Fl^4.$$

Ces différentes réactions peuvent se faire dans un ballon en verre, dont le bouchon porte un tube à brome contenant le fluorure d'arsenic et un tube abducteur servant au dégagement du gaz. Le chlorure de métalloïde est placé dans le ballon et l'on fait tomber lentement le fluorure d'arsenic. Les différentes parties de l'appareil doivent avoir été séchées avec soin à l'étuve et le bouchon de liège enduit de paraffine.

Les chlorures de carbone et de soufre n'ont rien donné à froid.

([1]) THORPE, *Sur le pentafluorure de phosphore* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XXV, p. 122).

Cette réaction très intéressante vient de permettre à M. Thorpe d'obtenir en tube scellé, à 150°, le fluorure de thiophosphoryl par l'action du fluorure d'arsenic sur le chlorure de thiophosphoryl [1].

Analyse. — La présence de l'acide fluorhydrique, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison, tendant toujours à compliquer les analyses, nous avons dû essayer différents procédés avant d'arriver à doser exactement l'arsenic dans ce composé. Les deux méthodes suivantes nous ont fourni de bons résultats :

1° On a pesé environ $0^{gr},5$ de trifluorure d'arsenic bouillant exactement à 63° dans un tube taré en platine, fermé au moyen d'un bouchon de liège paraffiné. Ce liquide a été placé dans une grande capsule de platine, additionné de 400^{cc} à 500^{cc} d'eau distillée et traité à refus, à la température de 60°, par un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse ensuite refroidir en présence d'un courant très lent de ce gaz. Comme il faut éviter le contact du verre, qui fournirait de l'acide fluosilicique et des fluosilicates, le tube abducteur par lequel se dégage l'acide sulfhydrique doit être terminé par un ajutage en platine. La précipitation complète est assez lente à se produire. On jette le liquide froid sur un double filtre taré, placé dans un entonnoir en gutta-percha; on lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis à l'eau distillée. On sèche à 110° et l'on épuise la masse sur le filtre par une petite quantité de sulfure de carbone pur, de façon à dissoudre les traces de soufre qu'elle peut contenir. Le filtre est abandonné à l'air, puis placé à l'étuve à 110° et enfin pesé. On a obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Arsenic......	56,10	56,53	55,97

(1) Thorpe et Rodger, *Sur le fluorure de thiophosphoryl* (*Journal of the chemical Society*, juin 1889, vol. LV).

La composition théorique du trifluorure d'arsenic serait :

Arsenic.....................	56,82
Fluor.....................	43,18

2° L'arsenic ayant été amené à l'état de sulfure avec toutes les précautions indiquées précédemment, on filtre sur un entonnoir en gutta, on lave le précipité, puis on le dissout au moyen d'une petite quantité d'acide azotique étendu. La liqueur est additionnée d'acide azotique monohydraté bien pur, puis d'une pincée de chlorate de potasse. Le tout est porté à l'ébullition et tout le soufre est oxydé par de nouvelles doses de chlorate de potasse. Après disparition de toute odeur chlorée, on étend d'eau, on filtre et l'acide arsénique est dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le précipité, séché à l'étuve, est pesé.

Un assez grand nombre de dosages faits par ce second procédé nous ont toujours fourni un résultat plus faible que celui indiqué par la théorie.

Nous rapporterons six de nos analyses qui nous ont donné les résultats suivants :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
56,30	56,35	56,15	55,90	55,88	56,60

Ces chiffres sont assez voisins de ceux indiqués par la théorie et correspondent à la formule $AsFl^3$.

NOUVELLE PRÉPARATION DU TRIFLUORURE DE PHOSPHORE ;

PAR M. H. MOISSAN.

Dans un Mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique* (1), nous avons démontré que le trifluorure

(1) H. MOISSAN, *Sur la préparation et les propriétés du trifluo-*

de phosphore, qui n'était pas encore connu, était un corps gazeux que l'on pouvait préparer : 1° en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre; 2° en faisant réagir le fluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

On peut encore obtenir un dégagement régulier de trifluorure de phosphore en chauffant un mélange de tribromure de phosphore et de fluorure de zinc [1]. Aussitôt que la température s'élève, la réaction devient très énergique et, en quelques instants, il est facile de recueillir plusieurs litres de gaz

$$3\,ZnFl + PhBr^3 = PhFl^3 + 3\,ZnBr.$$

Le fluorure de zinc employé dans cette préparation a été obtenu en attaquant du carbonate de zinc par l'acide fluorhydrique pur. Le précipité est lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 200°. Il faut éviter, dans la dessiccation de ce précipité, une trop grande élévation de température. Lorsque le fluorure de zinc a été porté au rouge sombre, il n'est plus attaqué que très difficilement par le bromure de phosphore.

L'appareil est disposé de la façon suivante. Le fluorure de zinc bien sec est placé dans un tube à essai en laiton, portant un bouchon de liège paraffiné traversé par un tube à brome et par un tube abducteur en plomb. Le tube à brome permet de faire tomber lentement le bromure de phosphore sur le fluorure de zinc légèrement chauffé. Pour séparer les vapeurs de bromure entraînées, il suffit de faire passer le gaz dans une petite quantité d'eau; on

---

rure de phosphore (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433).

[1] Le tribromure de phosphore réagit aussi, mais plus lentement, sur le fluorure de plomb, et la préparation peut encore se faire avec le chlorure de phosphore et le fluorure de zinc.

le dessèche ensuite au moyen de ponce sulfurique contenant peu d'acide, car ce dernier corps absorbe une notable quantité de fluorure phosphoreux. Le gaz est recueilli finalement sur le mercure.

On obtient ainsi un corps gazeux d'une odeur piquante, ne fumant pas à l'air, très lentement absorbable par l'eau et se décomposant de suite en présence d'une solution d'acide chromique ou de permanganate de potasse. Toutes ses propriétés sont identiques à celles que nous avons décrites précédemment, et sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de Chancel, a été trouvée de 3,028, la densité théorique du trifluorure de phosphore étant 3,077.

Enfin, j'ajouterai qu'un volume déterminé de ce gaz, chauffé dans une cloche de verre, diminue d'un quart en fournissant du fluorure de silicium, ce qui correspond bien à la composition du trifluorure de phosphore $PhFl^3$.

SUR LA MESURE DU CHAMP MAGNÉTIQUE TERRESTRE;

PAR M. MASCART.

Dans un Mémoire précédent ([1]), j'ai montré, d'une manière incidente, que l'aimantation induite par le champ terrestre sur les barreaux qui servent aux observations apporte dans la mesure du champ une incertitude qui affecte le chiffre des millièmes. Il m'a paru utile d'examiner dans tous ses détails la méthode de Gauss qui est généralement en usage pour l'étude du magnétisme terrestre. Cette méthode comporte, en effet, plusieurs corrections qui présentent des difficultés sérieuses et sur la détermination desquelles les physiciens ne sont pas entièrement d'accord. C'est sans doute aux différentes manières de calculer les corrections qu'on doit attribuer les écarts signalés quelquefois entre les résultats obtenus en un même lieu par des observateurs très habiles.

La méthode de Gauss comprend deux expériences distinctes : 1° la durée des oscillations, autour d'un axe vertical, d'un barreau soumis à l'action du champ terrestre donne le produit $MH = A$ du moment magnétique M du barreau par la composante horizontale H du champ; 2° la déviation que ce barreau imprime à l'aiguille d'un déclinomètre détermine le rapport $\frac{H}{M} = B$. Les quantités A et B étant connues, il en résulte

$$H^2 = AB.$$

Cette expression montre que l'erreur relative commise sur la valeur de H est la demi-somme des erreurs relatives des facteurs A et B.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVIII, p. 35; 1889.

I. — Détermination du produit MH.

Pour la première expérience, le barreau est suspendu à un fil dont le couple de torsion intervient dans les oscillations. On peut facilement rendre ce couple négligeable; il est également facile d'en avoir la valeur approchée par les oscillations d'un barreau de cuivre de même poids et de même moment d'inertie que le barreau aimanté, et d'en tenir compte dans les calculs.

La correction relative à l'amplitude des oscillations est bien connue; il n'y a même pas à s'en préoccuper tant que les angles d'écart ne dépassent pas 1° au début des oscillations observées.

Si les deux séries d'expériences n'ont pas été faites à la même température, il est nécessaire de connaître la variation temporaire qu'a éprouvée le moment magnétique du barreau. On peut éliminer cette cause d'erreur par des observations alternatives, mais il vaut mieux choisir des conditions telles que la différence de température soit très faible, d'une série à l'autre, en opérant, par exemple, aux heures de la journée où la température est à peu près stationnaire. De toute façon, les variations de température doivent être très lentes pendant chacune des séries, sans quoi il serait à peu près impossible de connaître la température réelle de l'aimant. Le coefficient de variation temporaire du moment magnétique est d'ailleurs facile à déterminer, par des expériences préalables, d'une manière assez exacte pour que les erreurs qui en résultent, quand on ramène les deux séries aux mêmes conditions, soient entièrement négligeables.

Il faut aussi que la composante horizontale du champ terrestre n'ait pas éprouvé de variation notable, ni d'une série à l'autre, ni même pendant les différentes lectures relatives à l'une des séries d'observations.

C'est là une condition dont on n'est pas maître, et qu'il

est impossible de contrôler par les observations elles-mêmes. L'heure du maximum de température doit être choisie de préférence, parce qu'elle correspond à peu près au moment où les variations diurnes donnent aux éléments magnétiques des valeurs stationnaires, mais on n'est jamais à l'abri des perturbations accidentelles. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des appareils de variations.

L'expérience montre heureusement que les perturbations magnétiques, régulières ou accidentelles, sont sensiblement les mêmes sur une étendue notable de la surface du globe, dans toute la France par exemple, de sorte qu'il suffira de relever sur les courbes d'un enregistreur de variations les changements qui ont pu se produire à l'heure des observations. Si les courbes révélaient l'existence de variations importantes, les observations devraient être rejetées, aucune correction exacte n'étant plus possible.

Enfin le moment magnétique du barreau est modifié par l'induction du champ terrestre; cette cause d'erreur a été examinée dans le Mémoire précédent.

II. — Détermination du rapport $\frac{M}{H}$.

On mesure ce rapport par la comparaison du champ terrestre avec le champ moyen que produit le barreau sur l'aiguille d'un déclinomètre.

On peut donner au barreau déviant deux positions principales. Dans la première (*fig.* 1), l'axe du barreau M est dirigé vers le fil de suspension O du déclinomètre; pour la seconde (*fig.* 2), le déclinomètre est situé dans le plan équatorial du barreau.

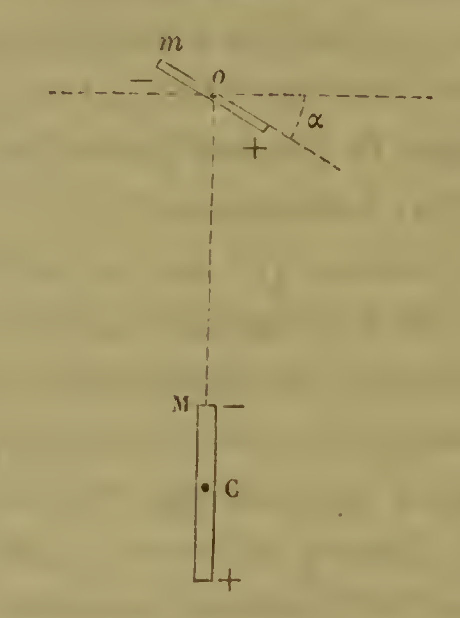
Soient m le moment magnétique de l'aiguille, R la distance OC des milieux des deux aimants, α et β les angles que fait l'axe magnétique de l'aiguille avec l'équateur du barreau dans les deux cas. On sait que les couples P et Q produits respectivement par l'action du barreau sur le dé-

clinomètre, développés en fonction des puissances de $\frac{1}{R}$, ont des expressions de la forme

$$P = \frac{2Mm}{R^3}\cos\alpha[1 + p + p_1 + \ldots]$$

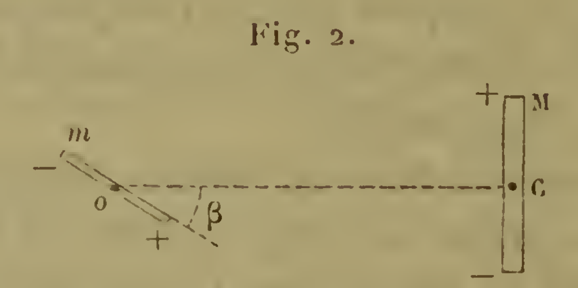
$$Q = \frac{Mm}{R^3}\cos\beta[1 + q + q_1 + \ldots],$$

Fig. 1.



dans lesquelles les termes p, p_1, p_2, ..., q, q_1, q_2, ... sont des fonctions des angles α et β, en raison inverse des puissances successives de R^2.

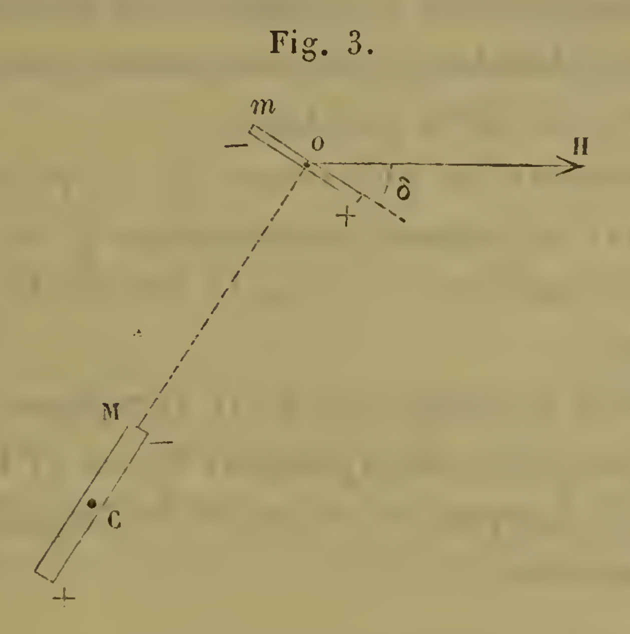
Fig. 2.



Considérons d'abord la première position. On peut observer de deux manières, soit en maintenant le barreau M perpendiculaire au méridien magnétique, comme dans la *fig.* 1, soit en faisant tourner le barreau autour du déclinomètre de manière à maintenir les deux aimants dans des directions rectangulaires, malgré la déviation (*fig.* 3).

Dans le premier cas (*fig.* 1), l'angle α n'est autre chose que la déviation δ du déclinomètre. L'équilibre a lieu

Fig. 3.



quand le couple produit par l'action de la Terre est égal à celui qui provient du barreau déviant, ce qui donne

$$\mathrm{H}\,m \sin\delta = \frac{2\,\mathrm{M}\,m}{\mathrm{R}^3}\cos\delta\,[1 + p + p_1 + \ldots]_\delta,$$

(1) $$\operatorname{tang}\delta = \frac{2\,\mathrm{M}}{\mathrm{HR}^3}[1 + p + p_1 + \ldots]_\delta,$$

l'indice δ indiquant que l'angle α doit être remplacé par δ dans les termes de correction p, p_1, p_2, ...

Si le barreau reste perpendiculaire à l'aiguille (*fig.* 3), l'angle α est nul et la condition d'équilibre devient

(1') $$\sin\delta = \frac{2\,\mathrm{M}}{\mathrm{HR}^3}[1 + p + p_1 + \ldots]_0.$$

La seconde position de Gauss (*fig.* 2) donnerait des expressions analogues, suivant que le barreau déviant M reste perpendiculaire au méridien ou à l'aiguille du déclinomètre

(2) $$\operatorname{tang}\delta = \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{HR}^3}[1 + q + q_1 + \ldots]_\delta,$$

(2') $$\sin\delta = \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{HR}^3}[1 + q + q_1 + \ldots]_0.$$

Cette seconde position est rarement utilisée, parce qu'elle donne, toutes choses égales, des déviations moitié moindres. Nous examinerons donc la première en particulier, mais les remarques générales qu'on va examiner conviendraient également pour les deux positions.

Indépendamment des puissances de R qui existent aux dénominateurs, les termes de correction $p, p_1, \ldots$ sont des fonctions très complexes de l'angle α et de la distribution du magnétisme.

Pour en avoir une idée, on peut remplacer chacun des barreaux par ses pôles. En appelant $2L$ et $2l$ les longueurs magnétiques du barreau déviant et de l'aiguille, les deux premiers termes sont (¹)

$$pR^2 = 2L^2 - 3l^2(1 - 5\sin^2\alpha),$$
$$\frac{p_1R^4}{3} = L^4 - 5L^2l^2(1 - 5\sin^2\alpha) + \frac{15}{8}l^4(1 - 14\sin^2\alpha + 21\sin^4\alpha).$$

L'angle α est toujours petit et peut être généralement négligé dans les termes de correction; cet angle est même nul dans les valeurs qui conviennent à l'équation (1'). On aura alors, en appelant λ le rapport $\frac{l}{L}$,

$$p = 2\frac{L^2}{R^2}\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^2\right),$$
$$p_1 = 3\frac{L^4}{R^4}\left(1 - 5\lambda^2 + \frac{15}{8}\lambda^4\right).$$

Les termes successifs $p, p_1, \ldots$ décroissent très rapidement. Comme on ne connaît pas la distribution réelle du magnétisme, il est impossible de les calculer *a priori* et on doit les déduire de plusieurs expériences faites à des distances inégales. Trois expériences donneraient les termes p et p_1, en négligeant les suivants; mais les valeurs de ces termes dépendraient de différences très petites entre les

(¹) LAMONT, *Handbuch des Magnetismus*, p. 281; 1867. — MASCART et JOUBERT, *Électricité et Magnétisme*, t. II, p. 654; 1886.

résultats des observations. Il y a donc tout intérêt à choisir la valeur de λ, qui est sensiblement le rapport des longueurs réelles des deux barreaux, de manière à annuler le second terme p_1; ceux qui suivent seront d'eux-mêmes négligeables.

L'équation

$$1 - 5\lambda^2 + \frac{15}{8}\lambda^4 = 0$$

étant satisfaite pour la valeur $\lambda = \frac{1}{2.15}$, il suffira de prendre, comme solution approchée, les longueurs des barreaux dans le rapport de 1 à 2; le terme p_1 est alors négligeable, et il ne reste à déterminer que le terme p, dont l'ordre de grandeur est

$$p = \frac{5}{4}\frac{L^2}{R^2}.$$

Nous avons supposé implicitement que la distribution du magnétisme est symétrique par rapport à l'axe de figure des barreaux et au plan équatorial. On éliminera cette cause d'erreur par plusieurs observations à la même distance avec des retournements convenables.

De même, au lieu de mesurer directement la distance R, on rapporte la moyenne des déviations obtenues, en plaçant le barreau déviant de part et d'autre du déclinomètre, à la demi-distance des centres du barreau dans ces deux positions.

Cette distance varie avec la température par suite de la dilatation des règles ou des équipages métalliques qui portent le barreau déviant; c'est là une cause d'erreur qui est de l'ordre du coefficient de dilatation des métaux et que l'on peut corriger facilement, s'il y a lieu.

Le point le plus délicat des observations consiste à déterminer le terme p.

Soient δ et δ' les déviations moyennes relatives aux distances R et R', θ et θ' les tangentes ou les sinus de ces déviations, suivant qu'on emploiera les équations (1) ou (1').

Si p est la valeur du premier terme pour la distance R, la valeur p' du terme correspondant pour la distance R' est $p\,\frac{R^2}{R'^2}$, ce qui donne

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{H}{M} &= \frac{2}{R^3\theta}(1+p),\\ \frac{H}{M} &= \frac{2}{R'^3\theta'}\left(1+p\,\frac{R^2}{R'^2}\right).\end{aligned}\right.$$

Ces deux relations permettent de calculer p et, par suite, le rapport $\frac{H}{M}$ à l'aide des nombres fournis par l'expérience, R, R', δ et δ'.

Il importe de choisir le rapport des distances R et R' de manière que le terme de correction p soit déterminé le plus exactement possible. En supposant $R' > R$ et posant

$$\rho = \frac{R}{R'},$$

$$r = \frac{R'^3\theta'}{R^3\theta} = \frac{\theta'}{\rho^3\theta},$$

on déduit des équations (3)

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} r &= \frac{1+p\rho^2}{1+p},\\ p &= \frac{1-r}{r-\rho^2}.\end{aligned}\right.$$

La valeur de p ne dépassant guère 0,05 ou $\frac{1}{20}$, le rapport r est très voisin de l'unité; on peut le remplacer par cette valeur au dénominateur de l'équation (4) et prendre comme expression approchée

$$(4')\qquad p = \frac{1-r}{1-\rho^2}.$$

Supposons que les quantités R, R' et θ soient connues exactement et que la valeur de θ' reste seule incertaine, c'est-à-dire qu'on reporte toutes les erreurs expérimentales sur la mesure de l'angle δ'. L'erreur dp, qui correspond à la variation $d\theta'$ due aux erreurs d'observation, est, d'après

l'équation (4'),

$$(5) \qquad dp = \frac{-dr'}{1-\rho^2} = -\frac{1}{\rho^3(1-\rho^2)}\frac{d\theta'}{\theta}.$$

Toutes choses égales, l'erreur est la moindre possible quand le produit $\rho^3(1-\rho^2)$ est maximum, c'est-à-dire quand on a

$$\rho^2 = \frac{3}{5}, \qquad \text{ou} \qquad \frac{R'}{R} = 1,29.$$

Le cube ρ^3 est alors à peu près égal à $\frac{1}{2}$, ce qui donne environ

$$\theta = 2\theta', \qquad dp = 5\,\frac{d\theta'}{\theta}.$$

L'erreur relative commise de ce chef sur la valeur du rapport $\frac{H}{M}$ est $\frac{dp}{1+p}$, ou très sensiblement dp. Pour que la composante H soit connue à moins d'un millième, il faut que l'erreur dp soit de même ordre, c'est-à-dire que le rapport $\frac{d\theta'}{\theta}$ ne dépasse pas 0,0002.

Si l'angle δ est de 10° ou 600', l'angle δ' sera d'environ 5° et l'erreur commise sur la mesure de cet angle devrait être inférieure à

$$\frac{600'}{5000} = 0',12 = 7'',2.$$

C'est là un degré d'exactitude qu'il est bien difficile d'atteindre, au moins dans nos latitudes, par l'emploi des théodolites magnétiques, quand on tient compte de cette circonstance qu'il y a quatre grandeurs à mesurer et que toutes les erreurs doivent être reportées sur l'angle δ'. On doit remarquer encore que les changements continuels de la déclinaison rendent cette exactitude illusoire, si l'on ne peut corriger chacune des lectures par les indications d'un appareil de variations.

L'expérience montre, en effet, que les déterminations individuelles du terme de correction p faites au théodolite, dans le cours d'un voyage, sont très différentes.

La plupart des observateurs adoptent comme valeur définitive, pour chaque instrument, la moyenne d'un grand nombre de mesures isolées; mais on ne peut guère espérer que l'erreur commise sur une pareille moyenne soit inférieure à la moyenne des discordances entre les différents résultats.

Il paraît donc préférable de déterminer ce terme, à intervalles réguliers, dans un observatoire où l'on pourra prendre toutes les précautions qu'exige l'expérience.

L'observatoire du Parc Saint-Maur est pourvu d'un instrument spécial destiné à cette détermination pour les différents systèmes de barreaux.

En mesurant les déviations du déclinomètre par la méthode du miroir, on atteint facilement une approximation de $5''$. Si l'on a soin d'opérer en temps de calme magnétique et dans une salle où la température est sensiblement constante, condition facile à réaliser dans un observatoire permanent, on peut réduire l'erreur finale à moins de 0,001.

Il est plus commode, dans les expériences à poste fixe, de laisser le barreau déviant dans une position invariable et d'utiliser l'équation (1). Dans ce cas, on ne peut plus, en toute rigueur, remplacer le terme p', relatif à la distance R', par $p\frac{R^2}{R'^2}$. Les valeurs de p et p' sont

$$p = 2\frac{L^2}{R^2}\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\delta\right),$$

$$p' = 2\frac{L^2}{R'^2}\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\delta'\right);$$

il en résulte

$$\frac{p'R'^2}{pR^2} = \frac{1 - \frac{3}{2}\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\delta'}{1 - \frac{3}{2}\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\delta}$$

$$= 1 + \frac{15}{2}\,\frac{\lambda^2(\sin^2\delta' - \sin^2\delta)}{1 - \frac{3}{2}\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\delta} = 1 + \varepsilon.$$

Si le rapport λ est égal à $\frac{1}{2}$, on a

$$\varepsilon = \frac{3\sin(\delta+\delta')\sin(\delta-\delta')}{1+3\sin^2\delta}.$$

L'équation (4), qui détermine p, doit être remplacée par la suivante :

$$p = \frac{1-r}{r-(1+\varepsilon)\rho^2} = \frac{1-r}{r-\rho^2-\varepsilon\rho^2}.$$

L'erreur relative que l'on commettrait sur la valeur de p en négligeant cette correction est sensiblement

$$\frac{\varepsilon\rho^2}{r-\rho^2} = \frac{\rho^2}{1-\rho^2}\varepsilon = \frac{3}{2}\varepsilon.$$

Avec une première déviation δ de 6°, on a $\varepsilon = 0{,}024$, et l'erreur relative serait 0,036, ou environ $\frac{1}{30}$. Si la valeur de p est de 0,05, comme nous l'avons supposé, le calcul approché donnerait une valeur trop faible d'environ 0,0014, et il en résulterait pour la composante H un nombre trop petit d'environ 0,0007, c'est-à-dire de près d'un millième. Il n'est donc pas permis de négliger la différence des déviations dans le calcul des termes de correction.

Il peut sembler qu'on améliorera beaucoup la méthode en choisissant des conditions telles que le terme p soit très petit. La raison est spécieuse, mais il est moins important de diminuer les corrections que de les calculer exactement; la discussion des formules montre qu'il n'y a aucun profit à trouver dans cette voie.

Le terme p est d'autant plus petit que les distances R et R' sont plus grandes; mais, d'autre part, les déviations δ et δ' sont à peu près en raison inverse du cube de la distance; elles diminuent rapidement et l'erreur dp, d'après l'équation (5), devient plus grande, puisqu'elle

ne dépend que de l'erreur relative sur la lecture des angles δ et δ'. Il faut donc, surtout pour les instruments de voyage, choisir la première distance R, de façon que la déviation δ correspondante atteigne au moins 10°.

S'il était possible d'annuler le terme p par une valeur convenable donnée au rapport λ des longueurs des barreaux, le calcul du terme suivant, qui est du quatrième ordre, se ferait plus exactement. Cette condition est à peu près remplie pour

$$\lambda^2 = \frac{2}{3}, \qquad \lambda = 0,816 = \frac{1}{1,22},$$

puisque le terme p serait nul dans le cas de barreaux réduits à leurs pôles, et l'on a alors

$$p_1 = 3\,\frac{L^4}{R^4}\left(1 - 5\,\frac{2}{3} + \frac{15}{8}\,\frac{4}{9}\right) = -4,5\,\frac{L^4}{R^4},$$

valeur qui n'est plus négligeable.

Le bénéfice que fournirait cette disposition s'évanouit encore, parce qu'il n'existe aucun moyen de s'assurer que le terme p est exactement nul ; on doit alors remplacer la correction qui reste par un terme unique, que l'on supposera du second ou du quatrième ordre. Les valeurs de p ou de p_1, suivant l'hypothèse adoptée, que l'on déduira des observations sont

$$p = \frac{1 - r}{r - \rho^2}, \qquad p_1 = \frac{1 - r}{r - \rho^4}.$$

Leur rapport est sensiblement

$$\frac{p}{p_1} = \frac{1 - \rho^4}{1 - \rho^2} = 1 + \rho^2 = 1 + \frac{3}{5}.$$

La différence représente les $\frac{3}{5}$ de la correction elle-même et, dans l'ignorance où l'on est de la forme qui convient réellement, il restera sur la valeur de la composante une

incertitude qui atteint facilement le chiffre des centièmes. Quand on prend, au contraire, les longueurs des barreaux dans le rapport de 1 à 2, l'ordre de grandeur du terme p_1 est

$$p_1 = 3\frac{L^4}{R^4}\left(1 - \frac{5}{4} + \frac{15}{8}\frac{1}{16}\right) = -\frac{3}{8}\frac{L^4}{R^4},$$

$$p_1 = -\frac{6}{25}\left(\frac{25}{16}\cdot\frac{L^4}{R^4}\right) = -\frac{6}{25}p^2.$$

Cette quantité est d'environ 0,0006 quand $p = 0,05$; elle est donc, sans erreur appréciable, comprise dans la première correction.

Enfin, on a cherché quelquefois à calculer p par une hypothèse, plus ou moins justifiée, sur la distribution du magnétisme dans les aimants.

On peut évidemment admettre que le magnétisme de chacun des barreaux est symétrique par rapport à l'axe de figure et au plan équatorial, puisque les retournements éliminent l'effet des inégalités de distribution. Il est facile de reconnaître aussi, à cause de la grande distance des aimants par rapport à leur diamètre, qu'il est permis de supposer, en outre, que le magnétisme de chaque section est concentré sur l'axe. En appelant $\pm\mu$ la masse magnétique située ainsi à la distance x du centre sur le barreau déviant, on trouve aisément que, pour calculer le couple produit par l'action de ce barreau sur le déclinomètre en faisant la somme des couples dus à tous les aimants élémentaires $2\mu x$, il suffira de remplacer L^2 dans la valeur de p par $\frac{\Sigma 2\mu x^3}{M}$ et de remplacer le facteur l^2 par une expression analogue relative à l'aiguille du déclinomètre.

Les expériences de Coulomb ont montré que pour les barreaux cylindriques *courts*, c'est-à-dire ceux dont la longueur est inférieure à cinquante fois le diamètre, la densité du magnétisme sur chaque section est proportionnelle à la distance au centre.

En adoptant cette loi, la masse μ comprise entre les distances x et $x + dx$ est de la forme $\mu = ax\,dx$; si l'on appelle $2L'$ la longueur réelle du barreau, on a donc

$$\Sigma 2\mu x^3 = 2a \int_0^{L'} x^4\,dx = \frac{2aL'^5}{5},$$

$$M = \Sigma 2\mu x = 2a \int_0^{L'} x^2\,dx = \frac{2aL'^3}{3};$$

$$\frac{\Sigma 2\mu x^3}{M} = \frac{3}{5}L'^2.$$

La longueur réelle de l'aiguille étant $2l'$, on remplacerait de même l^2 par $\frac{3}{5}l'$, ce qui donne, pour le cas de l'équation (1'),

$$p = \frac{3}{5}\,\frac{2L'^2 - 3l'^2}{R^2} = \frac{6}{5}\,\frac{L'^2}{R^2}\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^2\right) \text{ (1)}.$$

Certains observateurs ont adopté une valeur un peu plus grande

$$p = 1,445\,\frac{L'^2}{R^2}\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^2\right),$$

ce qui vient à remplacer respectivement les facteurs $2L$ et $2l$ par les 0,85 des longueurs réelles des barreaux. Cette dernière expression donne, en effet, des nombres plus voisins des résultats des observations, mais on ne doit attacher aucune confiance à des calculs aussi arbitraires ; ils ne peuvent servir que pour indiquer la valeur approximative du terme à déterminer par expérience.

En tous cas, le coefficient p, pour un système de barreaux, ne dépend pas de la valeur absolue de l'aimantation mais seulement du mode de distribution du magnétisme ; il ne peut donc éprouver que des variations très lentes avec le temps, si les aimants n'ont pas subi des actions magnétiques importantes ou des chocs de nature à modifier d'une

(1) LLOYD, *Irish Acad. Trans.*, t. XXI, p. 11; 1848.

manière sensible la distribution du magnétisme. La méthode la plus correcte paraît être de déterminer ce terme de correction dans un observatoire avec toutes les précautions nécessaires, et d'en vérifier la valeur à intervalles réguliers dans les mêmes conditions.

Pour ne négliger aucune cause d'erreur, nous devrons chercher encore si l'aimantation induite sur les barreaux n'est pas de nature à modifier les déviations. La réaction des aimants est très complexe, mais il suffira de prendre les termes qui peuvent avoir une influence appréciable. Nous appellerons f_1 et f_2 les coefficients d'aimantation induite, longitudinale et transversale, relatifs au barreau déviant, V son volume et A l'intensité d'aimantation moyenne, celle-ci étant définie par la condition

$$M = AV;$$

nous appliquerons les mêmes lettres accentuées à l'aiguille du déclinomètre et nous considérerons le cas de l'équation (1') où le barreau déviant est maintenu perpendiculaire à l'aiguille (*fig.* 3).

En appelant H' le champ moyen sur le déclinomètre dû au magnétisme rigide M du barreau déviant, l'aiguille peut être considérée comme ayant deux moments magnétiques superposés, m_1 et m_2, l'un longitudinal et l'autre transversal, et ces moments ont pour expressions

$$m_1 = m + f_1'V'H\cos\delta = m\left(1 + f_1'\frac{H}{A'}\cos\delta\right),$$

$$m_2 = f_2'V'(H\sin\delta - H') = Mf_2'\frac{H\sin\delta - H'}{A'}.$$

Les moments magnétiques longitudinal et transversal, M_1 et M_2, du barreau déviant sont, de même,

$$M_1 = M - f_1VH\sin\delta = M\left(1 - f_1\frac{H}{A}\sin\delta\right),$$

$$M_2 = \qquad f_2VH\cos\delta = Mf_2\frac{H}{A}\cos\delta,$$

et leurs champs moyens sur le déclinomètre sont

$$H_1 = H'\left(1 - f_1 \frac{H}{A} \sin\delta\right),$$
$$H_2 = \frac{H'}{2} f_2 \frac{H}{A} \cos\delta.$$

Le couple $T = H(m_1 \sin\delta - m_2 \cos\delta)$ produit par l'action de la Terre sur le déclinomètre est

$$Hm \sin\delta \left[1 + (f'_1 - f'_2)\frac{H}{A'}\cos\delta\right] + H m f'_2 \frac{H'}{A'}\cos\delta.$$

Le couple $P = H_1 m_1 - H_2 m_2$ produit, en sens contraire, par l'action du barreau déviant est

$$H'm\left[\left(1 - f_1 \frac{H}{A}\sin\delta\right)\left(1 + f'_1 \frac{H}{A'}\cos\delta\right) - \frac{f_2 f'_2}{2}\frac{H}{A}\cos\delta\,\frac{H\sin\delta - H'}{A'}\right];$$

et l'équilibre a lieu quand ces deux couples T et P sont égaux. La composante H à Paris est inférieure à 0,2. Si les aimantations A et A' sont voisines de 200, les rapports $\frac{H}{A}$ et $\frac{H}{A'}$ sont de l'ordre de 0,001 et l'on peut en négliger le produit devant l'unité. En supprimant le facteur commun m, l'équation d'équilibre se réduit alors à

$$\frac{H\sin\delta}{H'}\left[1 + (f'_1 - f'_2)\frac{H}{A'}\cos\delta\right] = 1 - f_1\frac{H}{A}\sin\delta + (f'_1 - f''_2)\frac{H}{A'}\cos\delta,$$
$$\frac{H}{H'}\sin\delta = 1 - f_1\frac{H}{A}\sin\delta.$$

La correction finale dépend donc uniquement de l'aimantation longitudinale induite sur le barreau déviant.

Pour une déviation de 10°, si le coefficient f_1 a la valeur 0,97 trouvée par expérience sur des barreaux d'acier trempé de dimensions analogues à ceux dont on fait

usage [1], la correction relative aux effets d'induction dans le cas actuel serait

$$f_1 \frac{H}{A} \sin\delta = \frac{H}{A}\,0,17.$$

Cette correction est en général négligeable, puisque le rapport $\frac{H}{A}$ est de l'ordre de 0,001; elle pourrait devenir importante, surtout dans le voisinage de l'équateur, si l'intensité d'aimantation était beaucoup plus faible ou l'acier moins trempé.

En résumé, l'aimantation induite par la Terre sur le barreau, quand on observe la durée des oscillations, et la détermination expérimentale du second terme p de la formule de Gauss entraînent séparément des causes d'erreur qui affectent le chiffre des millièmes et qui paraissent échapper à la précision des observations.

Quand on tient compte, en outre, de l'aimantation induite sur le barreau dans la mesure des oscillations, on voit finalement que l'emploi des aimants ne permet pas de connaître sûrement la valeur du champ terrestre avec quatre chiffres exacts.

On arriverait sans doute à une plus grande approximation en ayant recours aux courants électriques, mais la méthode exige alors que l'on mesure exactement les dimensions des cadres sur lesquels sont enroulés les fils et présente des difficultés d'une autre nature.

---

(1) MASCART, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 30; 1889.

SUR LA PROPAGATION DU SON A L'INTÉRIEUR D'UN TUYAU CYLINDRIQUE;

PAR MM. J. VIOLLE ET TH. VAUTIER.

INTRODUCTION.

Nous n'entreprendrons pas de tracer l'histoire des nombreux travaux exécutés pour déterminer la vitesse de propagation du son dans l'air. Ces travaux ont été analysés et critiqués ici même par Bravais et Martins (1), puis par M. Le Roux (2), et l'on trouvera dans un Mémoire dû à M. Mecklenburg (3) l'indication de toutes les recherches effectuées à ce sujet (4).

Nous essayerons seulement de marquer l'état de la question au moment où nous avons entrepris nos recherches.

Les déterminations les plus exactes donnent, pour la vitesse du son dans l'air sec à zéro, des nombres compris entre $332^m,3$ [Moll et van Beck (5)] et $330^m,6$ [Regnault (6)]. L'écart est énorme, eu égard à la perfection des procédés actuels de mesure et à l'habileté des opérateurs. C'est que la question est très complexe, et plus d'un problème reste à résoudre.

1° Est-il indifférent de provoquer l'onde au moyen d'une arme à feu, d'un instrument de musique ou d'un

(1) BRAVAIS et MARTINS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XIII, p. 5; 1845.

(2) LE ROUX, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XII, p. 345; 1867.

(3) BENNO MECKLENBURG, *Ueber die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalles*. Berlin; 1877.

(4) *Voir* aussi VIOLLE, *Cours de Physique: Acoustique*. Paris; 1888.

(5) C'est à cette valeur, comme l'ont montré Bravais et Martins, que doit être réduit le nombre $332^m,8$ publié par les auteurs.

(6) REGNAULT, *Relation des expériences entreprises pour déterminer les données des machines à feu*, t. III (t. XXVII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*), p. 549; 1870.

piston frappeur? La vitesse réelle de propagation est-elle la même, quelle que soit la forme de l'onde initiale?

Les détonations donnant des sons intenses et brefs ont été presque exclusivement employées, malgré l'inconvénient qui résulte de la vitesse de translation communiquée aux gaz produits.

En dehors des recherches indirectes, consistant à mesurer la longueur des concamérations dans les tuyaux sonores, recherches nécessairement peu précises, les expériences sur les sons musicaux ont été si rares et si peu concordantes, que l'on n'en peut tirer aucune conclusion.

Dans certaines expériences [1], Regnault a fait usage d'un piston frappeur pour opérer une condensation brusque sur toute l'ouverture d'un long tuyau cylindrique. L'ébranlement ainsi produit a toujours marché un peu moins vite que l'onde provenant d'un coup de pistolet ou de l'inflammation d'une masse de gaz tonnant. Mais l'intensité de l'ébranlement était plus faible; car, dans la conduite de l'égout Saint-Michel, il n'a jamais marqué un second retour, alors que l'onde fournie par le coup de pistolet en donnait constamment plusieurs. En outre, l'inertie de la membrane réceptrice pouvait n'être pas la même que pour l'onde, de forme très différente, provoquée par le pistolet. La conclusion reste incertaine [2].

2° L'onde conserve-t-elle sa forme, tandis qu'elle se propage dans l'air? Théoriquement, nous devons penser que l'onde se déforme en progressant [3]; et, pratiquement, nous avons de fortes présomptions de croire qu'il en est ainsi; car Regnault [4] a constaté que l'onde engendrée par détonation cesse d'agir sur l'oreille bien avant

---

(1) Regnault, *loc. cit.*, p. 458.

(2) Même remarque pour l'onde produite par un tampon que l'on poussait vivement sur un orifice pratiqué dans la plaque fermant l'une des extrémités de la conduite (Regnault, *loc. cit.*, p. 439).

(3) Lord Rayleigh, *Theory of sound*, t. II, p. 33. London; 1878.

(4) Regnault, *loc. cit.*, p. 541 et 543.

de perdre son action sur les membranes. Et cependant la sensibilité du tympan est aussi grande que celle de n'importe quelle autre membrane : un son dont l'amplitude vibratoire est inférieure à un millième de micron s'entend encore nettement ([1]). Il y a donc dans l'onde quelque changement qui la rend impuissante à impressionner notre ouïe. Mais si l'onde se modifie ainsi, sur quoi portera la mesure de la vitesse?

3° Une question qui se rattache de près à celle que nous venons d'examiner est l'influence de l'acuité du son. De ses expériences sur les sons musicaux, Regnault ([2]) est porté à conclure que la vitesse apparente (pour l'oreille) des sons aigus est sensiblement moindre que celle des sons graves. M. Schröder van der Kolck ([3]) arrive au même résultat. M. Kundt ([4]) et M. Seebeck ([5]) trouvent le contraire. La conclusion reste en suspens.

4° Même incertitude sur l'influence de l'intensité. Sans doute, la vitesse de propagation doit être indépendante de l'intensité pour des ébranlements très petits. Mais, pratiquement, quels ébranlements se comportent comme très petits? D'après Regnault ([6]), la vitesse de propagation d'une onde quelconque dans un tuyau diminue continuellement à mesure qu'elle avance. Il donne à l'appui le Tableau suivant, où sont inscrites les vitesses moyennes d'une onde produite par un coup de pistolet, qui se propage dans de l'air sec à zéro et que l'on suit depuis son départ jusqu'au moment où elle n'a plus assez d'intensité pour faire marcher les membranes : à côté de ces vitesses moyennes V'_0 sont inscrits les chemins parcourus c :

([1]) LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 5e série, t. III, p. 456; 1877.
([2]) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 434.
([3]) SCHRÖDER VAN DER KOLCK, *Pogg. Ann.*, t. CXXIV, p. 463; 1865.
([4]) KUNDT, *Pogg. Ann.*; 1866-1868.
([5]) SEEBECK, *Pogg. Ann.*, t. CXXXIX, p. 104; 1870.
([6]) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 545.

Conduite de 0m,108. Charge de poudre = 0gr,4.		Conduite de 0m,300. Charge de poudre = 0gr,4, puis 1gr,5.		Conduite de 1m,100. Charge de poudre = 1gr.	
c	V'_0	c	V'_0	c	V'_0
m	m	m	m	m	m
1351,95	329,95	1905,0	332,37	749,1	334,16
2703,90	328,20	3810,0	330,34	1417,9	332,50
4055,85	326,77	3810,3	332,18	2835,8	331,72
5407,80	323,34(?)	7620,6	330,43	5671,8	331,24
		11430,0	329,64	11343,9	330,68
		15240,0	328,96	19851,3	330,52

La conclusion de Regnault semble parfaitement légitime. Toutefois, comme l'onde subit une propulsion initiale dont l'effet ne s'épuise qu'après qu'elle a parcouru plusieurs fois la longueur du tuyau par des réflexions successives, les vitesses moyennes calculées à partir du début sont entachées d'une erreur qui s'atténue à mesure que le chemin augmente, mais qui n'en masque pas moins le mode réel de propagation.

Pour éviter cet inconvénient, M. Rink (1) a calculé, d'après les Tableaux de Regnault, les vitesses moyennes avec lesquelles l'onde effectue successivement le quatrième, le cinquième..., le dixième parcours du tuyau, et il a trouvé les résultats moyens suivants pour les dix grandes séries de l'égout Saint-Michel (séries 1 à 8 et 16 à 17; les séries 9 à 16, troublées par de fréquents courants d'air et beaucoup plus courtes, ont été laissées de côté) :

Parcours.	
	m
4e........	330,792
5e........	330,471
6e........	330,566
7e........	329,825
8e........	330,519
9e........	329,484
10e........	330,379

(1) Rink, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles,* t. VIII, p. 25; 1873.

On saisit encore une légère décroissance sous des oscillations assez fortes, qui proviennent probablement d'une différence dans les retards produits par les deux membranes alternativement impressionnées. Mais ces retards, mal connus, ne suffisent-ils pas à expliquer la décroissance observée? Nous voyons Regnault lui-même ([1]) ne pas oser conclure à une influence de la charge.

D'après M. Mach ([2]), la vitesse croît avec l'intensité; il est vrai qu'il opère avec d'assez fortes condensations (0,15). M. Kundt ([3]), au contraire, trouve la vitesse indépendante de l'intensité; mais la détermination des concamérations au moyen de poussières n'a pas la précision nécessaire pour trancher le débat.

En présence de ces difficultés, il y avait intérêt à reprendre la question, en dirigeant particulièrement les investigations sur les points restés en litige.

Une occasion favorable s'offrit à nous pendant les vacances de 1885.

APPAREILS EMPLOYÉS ET MÉTHODE SUIVIE.

La municipalité de Grenoble ayant résolu d'amener dans la ville l'eau des sources de Rochefort, le Directeur du service de la voirie et des eaux, M. Thiervoz, venait de faire exécuter les travaux nécessaires, comprenant, entre autres, une double conduite souterraine enfouie à 2^m sous la contre-allée orientale du cours Saint-André. Ce cours s'étend en ligne droite sur plus de 8^{km} de longueur, depuis le Pont-de-Claix, au sud, jusqu'à Grenoble, au nord. Nous fûmes gracieusement autorisés à utiliser toute la portion des deux conduites parallèles comprise entre la sortie du Pont-de-Claix et la barrière de l'Aigle, à Grenoble. Chaque conduite, de $0^m,700$ de diamètre intérieur, se compose

---

([1]) Regnault, *loc. cit.*, p. 443 et 448.

([2]) Mach, *Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien*; 1878.

([3]) Kundt, *Pogg. Ann.*

'abord d'un tube en béton de ciment ayant environ 2650^{m} de longueur ([1]), puis d'une série de tuyaux en fonte, s'emboîtant l'un au bout de l'autre, sur un parcours de 3690^{m} environ. Les deux conduites marchent d'abord pendant 4620^{m} à une distance l'une de l'autre de 1^{m},380 d'axe en axe; puis elles s'écartent légèrement ([2]), sur une longueur de 30^{m}, pour se mettre à la distance de 2^{m},340, qu'elles conservent jusqu'à l'Aigle. Nous avions donc à notre disposition deux tuyaux très sensiblement rectilignes et parallèles de 0^{m},700 de diamètre intérieur, et de 6342^{m},603 de longueur ([3]). On pouvait employer séparément l'un ou l'autre des deux tuyaux, ou bien les réunir au Pont-de-Claix par un coude demi-circulaire de 2^{m},167 de longueur suivant l'axe ([4]) : on avait alors un immense tube en U, long de 12687^{m},373, dont les deux extrémités se trouvaient sous la main de l'opérateur placé à l'Aigle, arrangement singulièrement avantageux à la facilité et à la précision des expériences. D'ailleurs, la station du Pont-de-Claix était réunie à celle de l'Aigle par un fil que l'Administration des télégraphes consentit à nous prêter; et à chacune des stations, la Ville de Grenoble avait eu l'obligeance de nous faire construire une baraque d'expériences.

Il s'agissait de tirer le meilleur parti possible de ce bel instrument dans le temps très limité pendant lequel nous

---

([1]) L'épaisseur du béton est :

0^{m},160	dans les	900 premiers mètres,
0,200	»	400 suivants,
0,300	»	1350 derniers.

([2]) Cet accroissement de distance est nécessité par une ancienne conduite qui vient en ce point s'intercaler entre les deux branches de la conduite nouvelle.

([3]) *Voir* la note A.

([4]) *Voir* la note B.

pouvions en disposer. C'est, en effet, l'inconvénient inhérent à toutes ces canalisations d'eau ou de gaz de ne pouvoir être employées à des expériences scientifiques que pendant la durée très courte qui s'écoule entre l'achèvement et l'utilisation des travaux. Regnault avait eu beaucoup à souffrir de cette circonstance, et comme, même à un expérimentateur tel que lui, un certain apprentissage est toujours nécessaire dans une recherche nouvelle, il ne put, en réalité, opérer utilement que sur une seule des six conduites où il s'installa successivement, sur la dernière, celle de l'égout Saint-Michel.

Pour abréger les tâtonnements préliminaires, et pour avoir le temps d'expérimenter par d'autres méthodes, nous résolûmes de suivre d'abord exactement le procédé opératoire de Regnault. M. Mascart voulut bien mettre à notre disposition les appareils du grand physicien, qui sont conservés religieusement au Collège de France. Nous ne les décrirons pas, Regnault en ayant donné une description détaillée dans la Relation de ses expériences. Le seul changement important que nous y avons apporté est relatif aux membranes, que nous avons prises beaucoup plus délicates. Nous avons employé avec succès le caoutchouc laminé en feuilles très minces qui, modérément tendues, obéissent à la moindre variation de pression sans inertie sensible.

L'une des extrémités du tuyau, située à l'Aigle, était fermée hermétiquement au moyen d'une planche percée en son centre d'une ouverture par laquelle pénétrait le son ; et l'entrée de l'onde dans le tuyau s'inscrivait électriquement à l'appareil enregistreur, installé également à l'Aigle. Nous rappellerons que cet appareil est constitué essentiellement par un cylindre tournant sur lequel se déroule une longue bande de papier noirci à l'avance, qui reçoit au passage les marques de trois styles inscrivant, le premier les oscillations d'un pendule à secondes, le deuxième les vibrations d'un diapason entretenu électriquement, le troi-

sième les ruptures et les fermetures du courant dont une première interruption a marqué le départ de l'onde.

L'autre extrémité du tuyau (prise tantôt au Pont-de-Claix, tantôt et le plus souvent à l'Aigle) était munie d'une planche semblable, portant une membrane au centre de laquelle on avait collé un petit disque de platine relié à l'un des pôles de la pile par un fil métallique très sensible; en face de ce disque et à très petite distance, se trouvait la pointe mousse d'une vis en rapport avec l'autre pôle de la pile; l'arrivée de l'onde sur la membrane fermant momentanément le circuit produisait un nouveau signal à l'appareil enregistreur. En même temps, l'onde se réfléchissait; puis elle parcourait de nouveau, mais en sens inverse, toute la longueur du tuyau, et elle arrivait à la première extrémité, où elle rencontrait une membrane que l'on avait eu le loisir d'y installer; elle poussait cette membrane: un signal s'inscrivait; et ainsi de suite jusqu'à ce que l'onde, épuisée par les frottements et surtout par les chocs, fût devenue impuissante à agir sur les membranes.

Nous avons également employé le tambour à levier de M. Marey. Cet appareil devait nous permettre, non seulement de contrôler les résultats obtenus par le premier procédé, mais encore de répondre aux questions suivantes :

Quelle surface affecte le front de l'onde?

Quelles sont les formes successives de l'onde?

Quelle est à chaque instant la condensation maximum?

Toutes questions d'une importance capitale, bien que la dernière seule semble avoir préoccupé Regnault [1], sans cependant avoir provoqué aucune mesure de sa part.

Enfin, nous n'avons pas négligé les renseignements que pouvait donner l'oreille, renseigements dont nous avons déjà fait pressentir l'importance.

---

(1) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 558.

EXPÉRIENCES SUR LA PROPAGATION DE L'ONDE PRODUITE PAR UN COUP DE PISTOLET.

Le pistolet employé était l'un de ceux qui ont servi à Regnault : longueur du canon $0^m,080$; diamètre $0^m,012$. Il a toujours été chargé à poudre seulement, la charge ayant varié de 1^{gr} à 3^{gr}.

OBSERVATIONS FAITES A L'AIDE DE L'OREILLE.

Quand on tire ce pistolet à l'air libre, on n'entend qu'un son simple ($fa_2 = 172^{vd}$), sec, d'une intensité médiocre et rapidement décroissante avec la distance.

Tiré dans le tuyau, le coup semble plus fort ; et l'oreille, placée à l'extrémité même où l'on tire, entend, outre le fa_2, un fa_1 qui paraît la note dominante et même un fa_{-1} faible, plus un harmonique élevé très peu intense (le 7e?). Ce son complexe forme un roulement prolongé : il semble que l'on suive le son s'enfuyant dans le tuyau, où il éprouve des réflexions à intervalles équidistants. Va-t-on maintenant se placer à une certaine distance du point où la détonation s'est produite (¹), on n'entend plus que le $fa_1 = 86^{vd}$ (²), accompagné du fa_2 qui s'efface de plus en plus avec la distance ; et l'onde, présentant les mêmes caractères qu'au début, mais atténués, produit l'effet d'un train qui s'engouffrerait brusquement dans un long tunnel. Telle est la sensation pour l'oreille appliquée sur un trou percé au coude du Pont-de-Claix, quand y passe le coup tiré à l'Aigle. Si l'on est resté à l'Aigle pour entendre le coup quand il

---

(¹) A l'extrémité d'un tuyau de quelques mètres seulement, l'oreille analyse beaucoup plus facilement le son qu'au point même où il s'est produit.

(²) M. Kœnig avait trouvé pour la note de ce pistolet dans la conduite de $1^m,10$, à 1600^m du point de départ, $sol_1 = 97^{vd}$ (Regnault, p. 436). Le diamètre du tuyau a une certaine influence sur la note, comme le

y reviendra par la deuxième branche du tuyau, après avoir parcouru plus de 12^{km}, on l'entendra encore comme un bruit sourd et en apparence unique, tel que celui d'une détonation lointaine en plein air. En même temps que l'on perçoit le son, on sent un fort coup de vent. Plus loin, cette poussée de l'air est la seule chose que l'on observe. Elle reste parfaitement sensible après 50^{km} : elle possède encore alors une énergie supérieure à celle de la plupart des sons musicaux que l'oreille perçoit sans peine, et cependant on n'entend plus absolument rien.

Un long parcours dans le tuyau enlève donc à l'onde du pistolet la propriété d'exciter la sensation auditive ([1]). Ce changement correspond à une déformation que les expériences suivantes vont mettre nettement en évidence.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC LE TAMBOUR A LEVIER.

Les expériences dont nous allons parler maintenant ont été effectuées à l'aide du tambour à levier de M. Marey ([2]). Grâce à l'obligeance de notre savant collègue et ami M. Car-

---

prouvent les expériences suivantes, instituées par nous à l'effet de dégager cette influence :

Diamètre du tuyau.	Sons observés à l'entrée.	Sons observés à la sortie.	Chemin parcouru.
m 0,150	$si_{-1}\flat$	$si_{-1}\flat$	m 350
0,300	fa_{-1}, fa_1	fa_1, fa_2	600
0,700	fa_{-1}, fa_1, fa_2, $ré_3$ (?)	fa_1, fa_2	700

Chaque détermination résulte de 5 à 6 évaluations concordantes effectuées à l'aide d'un diapason de comparaison, et s'est montrée complètement indépendante de la charge (entre 1^{gr} et 3^{gr}).

([1]) Cf. REGNAULT, *loc. cit.*, p. 541 et 543.

([2]) MAREY, *Méthode graphique*, p. 445. Paris; 1878.

let, nous avons pu emprunter au laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Grenoble plusieurs de ces appareils sortant des ateliers de M. Verdin et en parfait état de fonctionnement.

Dans une première expérience, faite tout au début de nos recherches, deux tambours à levier identiques furent mis en rapport séparément par deux tubes de caoutchouc de même longueur avec deux petits tubes de verre, dont l'un était fixé à $0^{m},080$ de la paroi du tuyau, tandis que l'autre s'adaptait immédiatement après le coup à la place du pistolet, dans le trou central de la planche appliquée sur la tête du tuyau.

Les deux branches du tuyau n'étaient pas encore réunies par un coude au Pont-de-Claix, de sorte que l'on opérait sur la branche E seulement. Les leviers des deux tambours étant installés parallèlement l'un derrière l'autre, l'œil placé en regard de ce double système constata une simultanéité absolue des mouvements au premier retour, et ne perçut encore aucune différence sensible entre les époques des élévations au deuxième retour.

Ainsi, après un parcours de près de 30^{km} dans un tuyau de $0^{m},700$ de diamètre, le front de l'onde est resté plan jusqu'à $0^{m},080$ de la paroi.

L'expérience précitée eut encore un autre résultat. Nous avions donné l'ordre de fermer au Pont-de-Claix la bouche E, par une planche solidement boulonnée sur le bout du tuyau. Or, au premier retour, les deux leviers, au lieu de se soulever, s'abaissèrent simultanément ; au deuxième, ils se levèrent. De même une membrane, substituée au pistolet sur l'ouverture centrale, fut aspirée vers l'intérieur au premier retour, repoussée vers l'extérieur au deuxième retour.

L'explication du fait sautait aux yeux : le tuyau était resté ouvert au Pont-de-Claix (ce que nous vérifiâmes ensuite); mais il n'en ressortait pas moins une démonstration

remarquablement nette de la réflexion à l'extrémité ouverte d'un tuyau ([1]).

Pour étudier l'onde en différents points de son parcours, un tambour à levier fut disposé à l'Aigle, en même temps qu'un diapason chronographique ($ut_3 = 256^{vd}$), en face d'un cylindre tournant recouvert d'un papier enfumé. Un tube de caoutchouc reliait le tambour à l'un ou à l'autre de deux petits tubes de verre normalement implantés sur les têtes des deux branches aboutissant à l'Aigle et réunies au Pont-de-Claix en un tuyau unique.

Le tambour étant d'abord mis en communication avec la tête E, on tirait un coup de pistolet à cette extrémité du tuyau, et on laissait les variations de pression de l'air intérieur s'inscrire jusqu'à ce que le calme fût rétabli à l'extrémité E. On transportait alors le tube de caoutchouc sur la tête W, et l'on recevait l'onde à son passage en ce point. On revenait au tube E; et ainsi de suite.

Les graphiques ainsi obtenus donnent les courbes des pressions de l'air lors des passages successifs de l'onde à la station de l'Aigle.

Au départ, la courbe monte brusquement jusqu'à une certaine hauteur, puis elle s'abaisse en présentant une série d'oscillations d'amplitudes décroissantes; et il faut plus de deux secondes pour que le calme soit complètement rétabli au point de départ.

Au premier retour, la courbe, après s'être élevée à une hauteur sensiblement moindre qu'au départ, descend presque sans oscillations, regagnant lentement le niveau primitif.

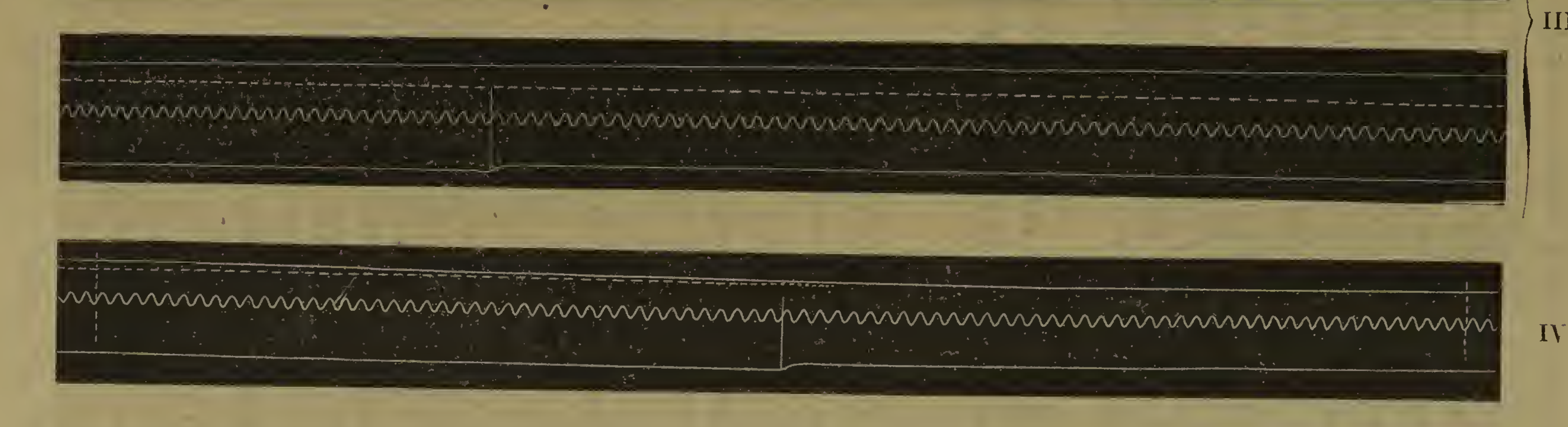
Au deuxième retour, la montée s'est adoucie, et la descente, allongée, s'effectue sans oscillation aucune.

Au troisième retour, la courbe, très aplatie, présente le même aspect général, la distance entre le front et le sommet ayant encore un peu augmenté.

([1]) *Voir* la note C.



I.
II.



LÉGENDE.

Cette figure est la reproduction photographique des parties les plus intéressantes de la première feuille des graphiques obtenus avec le tambour à levier.

Dans chaque bande, le trait supérieur est tracé par l'extrémité du levier (qui donnerait au repos la droite ponctuée); au-dessous se voient les festons du diapason chronométrique; en bas s'inscrit un signal Deprez marquant la seconde.

La lecture doit se faire de droite à gauche.

Les deux bandes I font connaître la pression au départ E : le levier, projeté par le coup, n'a commencé à marquer qu'apres $0^s,04$; il revient en oscillant vers sa position d'équilibre, qu'il n'atteindra que beaucoup plus loin.

Les bandes II montrent le phénomène à la première arrivée W.

Les bandes III se rapportent à la deuxième arrivée E.

La bande IV est le commencement du graphique à la troisième arrivée W : le maximum ne se manifeste que 7^{vd} au delà de la partie reproduite ici.

Ces variations dans la pression sont d'accord avec les phénomènes révélés par l'oreille : l'ébranlement sonore se fond graduellement en une seule onde qui n'a plus d'action acoustique. Pour donner naissance à la perception d'un son, l'ébranlement doit en effet se composer d'un certain nombre de vibrations, qui ne paraît pas pouvoir être inférieur à dix.

Les graphiques se prêtent d'ailleurs à des mesures précises. Les ordonnées (pressions) se mesurent aisément au $\frac{1}{10}$ de millimètre. L'origine et le sommet des courbes sont assez nets pour qu'on puisse en fixer l'abscisse à $\frac{1}{512}$ de seconde, tandis que la fin d'une courbe peut à peine se juger à $\frac{1}{10}$ de seconde.

Les Tableaux suivants contiennent les mesures relevées sur quatre graphiques obtenus le 3 octobre avec le pistolet chargé à 3gr de poudre :

I. — *Marche du front de l'onde.*

	Départ E.	1re arrivée W.	2e arrivée E.	3e arrivée W.
	s	s	s	s
1re feuille..	0,000	37,253	74,618	112,001
2e »	»	268	554	111,968
3e »	»	258	616	987
4e »	»	256	597	961
Moyennes.	0,000	37,259	74,596	111,979

II. — *Intervalle entre le front et le sommet.*

	s	s	s	s
1re feuille..	(0,045)	0,187	0,271	0,367
2e »	018	201	324	380
3e »	021	181	293	343
4e »	(044)	190	312	379
Moyennes.	»	0,190	0,300	0,367

III. — *Durée totale de l'onde.*

	s	s	s	s
1re feuille..	2,3	2,5	3	3,5
2e »	2,7	3,5	3,5	»
3e »	2	2,2	2,5	»
4e »	2	3	3	»
Moyennes.	2,3	2,8	3	»

IV. — *Hauteur du sommet.*

	mm	mm	mm	mm
1re feuille..	19,5	11,2	2,9	1,2
2e »	20,0	9,4	2,8	0,8
3e »	20,0	10,7	3,0	1,0
4e »	20,6	9,9	2,8	1,0
Moyennes.	20,0	10,3	2,9	1,0

Du Tableau I on déduit pour les temps employés par le front de l'onde à parcourir une première, une deuxième, une troisième fois la longueur totale $L = 12687^m,373$:

	Durées du		
	1er parcours.	2e parcours.	3e parcours.
	s	s	s
1re feuille.........	37,253	37,365	37,383
2e »	268	286	414
3e »	258	358	371
4e »	256	341	364
Moyennes.......	37,259	37,337	37,383

Ainsi, dans un tuyau de $0^m,700$ de diamètre, la vitesse de propagation du front de l'onde engendrée par un pistolet à poudre va en diminuant avec la distance.

Portons maintenant notre attention sur les nombres renfermés dans le Tableau II.

Lorsque le coup part, les gaz provenant de la combustion de la poudre compriment brusquement la couche d'air voisine. Le levier est projeté comme par un choc et, bondissant au-dessus du papier, retombe à la fin de ce bond, après $0^s,02$ environ, ou seulement après un nouveau bond sensiblement de même durée. Sur toutes les feuilles où les deux bonds sont marqués, le premier est celui qui atteint le niveau le plus élevé.

Il semble donc que la distance du maximum au front dans l'onde initiale soit $0^s,02$; mais ce nombre serait sans doute encore réduit si le système mécanique pouvait obéir

immédiatement à une action quasi instantanée : nous le regarderons comme négligeable.

Les pressions de l'onde ayant effectué un premier parcours s'inscrivent au contraire avec une continuité et une sûreté parfaites. Le point culminant de la courbe est à $0^s,190$ de l'origine. Donc, pour franchir une première fois la longueur L, le maximum (que nous supposons au départ coïncider avec le front) a mis sensiblement

$$37^s,259 + 0^s,190 = 37^s,449.$$

Le tracé de l'onde à sa deuxième arrivée E est également net. Le maximum, y étant placé à $0^s,300$ de distance du front, est plus éloigné de $0^s,110$; il a donc employé, pour franchir une deuxième fois la longueur L, un temps égal à

$$37^s,337 + 0^s,110 = 37^s,447.$$

Enfin le dernier tracé, malgré la faible saillie du maximum, accuse encore un nouveau recul de $0^s,067$, d'où l'on conclut pour la durée du troisième trajet

$$37^s,383 + 0^s,067 = 37^s,450.$$

Les trois trajets successifs se sont donc effectués dans un même temps

$$t = 37^s,449.$$

Ainsi, dans un tuyau de $0^m,700$ de diamètre, la vitesse de propagation du sommet de l'onde engendrée par un pistolet à poudre est constante.

La vitesse du front de l'onde est plus grande, mais elle va en diminuant et tend vers la vitesse constante du sommet.

A l'arrière est une longue queue qui s'allonge encore à mesure que l'onde avance; toutefois les nombres inscrits dans le Tableau III ne doivent être regardés que comme approximatifs, à cause de la difficulté de juger de la fin de l'onde.

Les nombres inscrits dans le Tableau IV représentent les écarts maxima du levier. Pour connaître les pressions correspondantes, nous avons, immédiatement après les expériences, comparé notre tambour à levier avec un manomètre à eau. Nous avons ainsi trouvé

(IV)'. — *Pressions, en colonnes d'eau.*

Au départ.	Au 1er retour.	Au 2e retour.	Au 3e retour.
15mm,8	6mm,6	1mm,8	0mm,6

Les pressions décroissent en progression géométrique, les chemins croissant en progression arithmétique. Si, en effet, on tient compte de l'incertitude relative au premier nombre et du fait que les deux premières pressions sont affranchies de la perte par réflexion qui affecte les suivantes, on voit que chaque parcours L (y compris la réflexion qui le termine) réduit la pression très sensiblement à $\frac{1}{3}$ de sa valeur, suivant la série

16mm,2 5mm,4 1mm,8 0mm,6.

L'amplitude du mouvement vibratoire, à une distance x de l'origine, peut donc être représentée par

$$A = A_0 e^{-mx},$$

le coefficient m étant donné par l'équation

$$e^{-m.12687} = \frac{1}{3};$$

d'où

$$m = 8,66.10^{-5}.$$

Dans un complément à son beau Mémoire sur la théorie des vibrations de l'air à l'intérieur des tuyaux ouverts, M. von Helmholtz [1] a donné pour expression de l'am-

---

[1] Helmholtz, *Verhandl. d. natur. Vereins zu Heidelberg*, t. III, p. 16; 1863.

plitude d'une onde plane à une distance x de l'origine la formule

$$A = A_0 e^{-mx},$$

où

$$m = \gamma \frac{\sqrt{\pi n}}{ar},$$

γ étant une constante qui représente l'effet du frottement intérieur et qui, d'après Stokes, serait égale à 0,00589,
a la vitesse de propagation du son,
n le nombre de vibrations du son considéré,
r le rayon du tuyau.

Kirchhoff [1] a repris la question en tenant compte de la chaleur cédée ou enlevée par la paroi, et il est arrivé à la même formule, sauf que γ représente alors une constante dépendant à la fois du frottement intérieur et de la conductibilité du gaz,

$$\gamma = \sqrt{\mu} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a}\right)\sqrt{\nu}:$$

a est la vraie vitesse du son; b la vitesse d'après Newton, de sorte que $\frac{a}{b} = \sqrt{1,41} = 1,1874$; $\mu = \frac{\eta}{\rho}$, η étant le coefficient de frottement intérieur et ρ la densité du gaz; $\nu = \frac{k}{c\rho}$, k étant le coefficient de conductibilité et c la chaleur spécifique à volume constant. Le mètre étant pris pour unité de longueur, $\sqrt{\mu} = 0,0039$, $\sqrt{\nu} = 0,0057$, et par suite $\gamma = 0,00588$.

On aurait donc pour le cas actuel

$$m = 8,31 . 10^{-4}.$$

Si une exponentielle paraît traduire exactement la loi du décroissement de l'amplitude avec la distance, la va-

(1) Kirchhoff, *Pogg. Ann.*, t. CXXXIV, p. 177; 1868.

leur théorique du coefficient de décroissement ne semble pas convenir (1).

EXPÉRIENCES FAITES AVEC LES MEMBRANES A CONTACT ÉLECTRIQUE.

Les membranes étaient fixées par des anneaux de $0^m,100$ de diamètre sur des ouvertures ménagées aux deux bouts et au coude du tuyau. La sensibilité de ces membranes étant très grande, le moindre changement dans la pression barométrique extérieure (2), la plus petite trépidation les déplaçaient. Nous évitions les trépidations en opérant la nuit avant l'arrivée des voitures qui descendent de l'Oisans et de la Salette. Quant au déplacement lent provenant de la variation graduelle de la pression atmosphérique, l'opérateur doit le suivre en maintenant toujours la pointe de la vis de contact à $\frac{1}{10}$ de millimètre environ du disque métallique fixé au centre de la membrane. C'est à cette condition seulement que l'on peut saisir avec certitude l'arrivée du front de l'onde (3).

Parmi les expériences assez nombreuses effectuées avec les membranes à contact électrique, nous ne rapporterons que celles qui ont été faites dans la soirée du 3 octobre (4),

---

(1) Avec le coefficient théorique, l'amplitude après le premier parcours serait réduite à moins de $\frac{1}{30000}$ de sa grandeur initiale.

(2) Il était avantageux que la pression dans le tuyau fût un peu supérieure à la pression extérieure : la membrane se bombait alors vers l'extérieur et l'observation était plus facile.

(3) Cette sûreté manquait aux indications de la membrane du Pont-de-Claix, membrane abandonnée à elle-même et dont les contacts nous étaient transmis par le fil télégraphique. Si on lui donnait toute sa sensibilité, on avait sans cesse de faux signaux (d'autant plus qu'un moulin situé à une cinquantaine de mètres marchait toute la nuit). Si, au contraire, on réduisait assez la sensibilité pour éviter cet inconvénient, on n'avait plus que des résultats sans grande valeur.

(4) Le lendemain, avant de remettre la conduite à M. le Directeur du service de la voirie et des eaux, nous avons encore pu exécuter une série d'expériences qui nous ont donné des résultats identiques.

tout à la fin de notre travail, la plupart de celles qui ont précédé ayant été surtout des essais pour reconnaître les meilleures conditions d'expérimentation. De 9^h du soir à minuit, on fit six expériences :

Expérience.	Pistolet à	Le diapason chronométrique marquant		
	gr	vd	s	vd s
1	3	505,15 en	10, soit	50,515 en 1
2	2	»		»
3	1	303,01	6	50,502
4	1	302,96	6	50,493
5	2	202,01	4	50,503
6	3	252,51	5	50,502
		Moyenne......		50,503

1^{vd} du diapason vaut donc $0^s,0198$.

Le Tableau suivant renferme les résultats de ces six expériences.

Partie de la tête E, l'onde arrive à la tête W (parcours E_0W_1), s'y réfléchit, revient en E (parcours total E_0E_1), repart vers W, et ainsi de suite.

Temps écoulés depuis le départ jusqu'à l'arrivée du front de l'onde.

N° de l'expérience.	Charge de poudre.	Parcours E_0W_1.	Parcours E_0E_1.	Parcours E_0W_2.	Parcours E_0E_2.	Parcours E_0W_3.
		$L = 12687^m,373$	$2L = 25374^m,75$	$3L = 38062^m,10$	$4L = 50749^m,50$	$5L = 63436^m,90$
1.....	3^{gr}	$37^s 12^v,7$	$74^s 29^v,5$	$111^s 48^v,8$	$149^s 19^v,1$	«
6.....		$12^v,6$	$29^v,5$	$49^v,0$	$20^v,0$	$186^s 41^v,9$
		$37^s 12^v,65 = 37^s,250$	$74^s 29^v,5 = 74^s,584$	$111^s 48^v,9 = 111^s,968$	$149^s 19^v,55 = 149^s,387$	$186^s 41^v,9 = 186^s,830$
2.....	2^{gr}	$37^s 13^v,6$	$74^s 31^v,3$	»		
5.....		$12^v,9$	$30^v,3$	$111^s 50^v,1$		
		$37^s 13^v,25 = 37^s,262$	$74^s 30^v,8 = 74^s,610$	$111^s 50^v,1 = 111^s,992$		
3.....	1^{gr}	$37^s 14^v,1$	$74^s 32^v,2$	$112^s\ 2^v,3$		
4.....		»	$31^v,3$	$1^v,4$		
		$37^s 14^v,1 = 37^s,279$	$74^s 31^v,75 = 74^s,629$	$112^s\ 1^v,85 = 112^s,037$		

On en déduit pour les durées successives du même parcours $L = 12687^m,373$.

Temps employés par le front de l'onde à parcourir successivement la même longueur L.

Charge de poudre.	1er parcours E_0W_1.	2e parcours W_1E_1.	3e parcours E_1W_2.	4e parcours W_2E_2.	5e parcours E_2W_3.
3^{gr}	$37^s 12^v,7$	$37^s 16^v,8$	$37^s 19^v,3$	$37^s 20^v,8$	»
	$12^v,6$	$16^v,9$	$19^v,5$	$21^v,5$	$37^s 21^v,9$
	$37^s 12^v,65 = 37^s,250$	$37^s 16^v,85 = 37^s,334$	$37^s 19^v,4 = 37^s,384$	$37^s 21^v,15 = 37^s,419$	$37^s 21^v,9 = 37^s,434$
2^{gr}	$37^s 13^v,6$	$37^s 17^v,7$	»		
	$12^v,9$	$17^v,4$	$37^s 19^v,8$		
	$37^s 13^v,25 = 37^s 262$	$37^s 17^v,55 = 37^s,348$	$37^s 19^v,8 = 37^s,392$		
1^{gr}	$37^s 14^v,1$	$37^s 18^v,1$	$37^s 20^v,6$		
	»	$17^v,2$	$20^v,6$		
	$37^s 14^v,1 = 37^s,279$	$37^s 17^v,65 = 37^s,350$	$37^s 20^v,6 = 37^s,408$		

Si nous comparons les indications de la membrane à contact pour 3gr de poudre avec celles que fournit le tambour à levier pour la même charge de poudre :

	Durées du		
	1er parcours.	2e parcours.	3e parcours.
Tambour à levier........	37s,259	37s,337	37s,383
Membrane à contact.....	250	334	384

nous voyons que c'est bien le front de l'onde que saisit la membrane à contact.

D'autre part, l'accord entre les résultats obtenus par les deux procédés montre que la grandeur et la disposition de la membrane flexible n'ont aucune influence appréciable, quand les membranes sont bien ajustées. Il était dès lors probable que l'inertie de ces membranes était très faible. Nous l'avons constaté directement.

A cet effet, nous avons monté le tambour à levier sur un flacon à l'intérieur duquel nous faisions jaillir une étincelle électrique, par l'intermédiaire d'un circuit comprenant le cylindre enregistreur et une pointe métallique placée à peu de distance, en regard du style. Par cette disposition nous obtenions sur le papier enfumé deux inscriptions : 1° la marque de l'étincelle qui partait entre la pointe et le cylindre en même temps qu'éclatait dans le flacon l'étincelle provoquant un accroissement de pression ; 2° le tracé du style écrivant les variations de la pression. Le retard de la première indication du style sur la marque de l'étincelle extérieure mesurait l'inertie de la membrane. En modifiant l'étincelle à l'intérieur du flacon, nous pouvions opérer avec tous les excès de pression que nous avions rencontrés dans nos expériences.

Voici, par exemple, les résultats de quatre séries : le temps était mesuré avec un diapason battant 128vd en 1s :

Écart maximum du levier.	Retard.
mm	v s
23	1,0 = 0,008
21	0,8 = 0,006
20	0,8 = 0,006
22	0,8 = 0,006
12,5....................	1,0 = 0,008
8,5....................	0,9 = 0,007
9,5....................	0,9 = 0,007
3,5....................	0,9 = 0,007
5	0,9 = 0,007
2,5....................	0,9 = 0,007
4,5....................	0,9 = 0,007
2	1,0 = 0,008
4	0,7 = 0,005
0,5....................	0,7 = 0,005
10	0,7 = 0,005

Le retard est toujours inférieur à $0^s,01$.

Comme il varie peu avec la pression (dans les limites de nos expériences), et que la différence des deux retards influe seule sur la mesure des durées successives du parcours L, ces durées ne peuvent être affectées d'une erreur de plus de quelques millièmes de seconde par suite de l'inertie de la membrane.

Il est donc certain que la vitesse du front de l'onde engendrée par un coup de pistolet diminue en même temps que l'intensité.

Soit $\mathfrak{H}_j$ la pression moyenne pendant le $j^{\text{ième}}$ parcours, pression facile à déduire de nos mesures manométriques (¹), la durée de ce parcours est bien représentée par la formule

$$t_j = \mathrm{A} - \mathrm{B}\sqrt{\mathfrak{H}_j},$$

(¹) Puisque la pression h, à une distance x de l'origine, est

$$h = h_0 e^{-mx},$$

m étant défini par la relation $e^{-m\mathrm{L}} = \frac{1}{3}$ ou $m\mathrm{L} = 1,0986$, la pression

A et B étant deux constantes. En effet, en prenant $A = 37^s,460$ et $B = 0^s,069$, on a [1]

Charge du pistolet.	Durées calculées.				
	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
gr	s	s	s	s	s
3.......	37,244	37,335	37,388	37,418	37,436
2.......	262	346	394	»	»
1.......	280	356	400	»	»

et ces nombres concordent bien avec les résultats de l'expérience.

Charge du pistolet.	Durées observées.				
	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
gr	s	s	s	s	s
3.......	37,250	37,334	37,384	37,419	37,434
2.......	262	348	392	»	»
1.......	279	350	408	»	»

moyenne pendant le parcours L est

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{L}\int_0^L h\,dx = \frac{h_0}{mL}(1 - e^{-mL}) = \frac{h_0}{1,0986}\left(1 - \frac{1}{3}\right) = 0,6068\,h_0.$$

(1) Pour calculer la première ligne de ce Tableau, nous avons donné à $B\sqrt{\mathfrak{P}_i}$ les valeurs successives $0^s,216$, $\frac{0^s,216}{\sqrt{3}} = 0^s,125$, $\frac{0^s,216}{3} = 0^s,07$, ... ; d'où, les pressions moyennes pendant les différents parcours étant respectivement $9^{mm},8$, $3^{mm},3$, $1^{mm},1$, ..., $B = 0,069$. Comme nous avons dû prendre $B\sqrt{\mathfrak{P}_1}$ égal à 198 dans la deuxième ligne et à 180 dans la troisième, il en résulte pour les pressions correspondant aux charges 2^{gr} et 1^{gr} de poudre les nombres inscrits dans le Tableau suivant au-dessous des pressions observées à la charge de 3^{gr}.

Charge du pistolet.	Pressions aux points 0, L, 2L, 3L... en millimètres d'eau.					
	h_0	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5
gr						
3........	16,2	5,4	1,8	0,6	0,2	0,07
2........	13,6	4,5	1,5	0,5	»	»
1........	11,2	3,7	1,2	0,4	»	»

Charge du pistolet.	Pressions moyennes sur le premier, le deuxième, ..., parcours en millimètres d'eau.				
	$\mathfrak{P}_1$	$\mathfrak{P}_2$	$\mathfrak{P}_3$	$\mathfrak{P}_4$	$\mathfrak{P}_5$
gr					
3............	9,8	3,3	1,1	0,4	0,1
2............	8,2	2,7	0,9	»	»
1............	6,8	2,3	0,8	»	»

Le temps employé par le front de l'onde pour parcourir la longueur $L = 12687^m,373$ tend donc vers une limite, $37^s,46$, qui coïncide, au degré de précision de nos expériences, avec le temps $37^s,45$ trouvé antérieurement pour la propagation du sommet de l'onde suivant le même parcours.

Par conséquent, l'onde tend vers une forme limite sous laquelle elle se propage en bloc d'un mouvement uniforme, en franchissant, dans les conditions de l'expérience, $12687^m,373$ en $37^s,455$, c'est-à-dire avec la vitesse par seconde,

$$V = 338^m,740.$$

De là, il est aisé de conclure la vitesse qu'aurait la même onde dans l'air à $0°$ et sec.

Afin d'avoir la température de notre longue colonne d'air, nous avions installé dans la conduite, à l'Aigle et au Pont-de-Claix, des thermomètres sensibles préservés du rayonnement direct de la paroi ; et, en outre, un thermomètre inscripteur Richard avait été introduit par la tête W et installé dans la conduite à une vingtaine de mètres de la tête. Or la feuille de ce thermomètre accusa tout le temps une température absolument stationnaire (la variation ne dépassait pas $0°,1$ en vingt-quatre heures), circonstance éminemment favorable. Le 3 octobre, la température fut, pendant toute la durée des expériences, $12°,5$. La vitesse dans de l'air à $0°$ aurait donc été

$$\frac{338,740}{\sqrt{1 + 0,00367 . 12,5}},$$

c'est-à-dire

$$V_0 = 331^m,227.$$

Dans nos tuyaux l'air était constamment saturé ; la vitesse dans l'air sec eût donc été plus petite, comme le montre Regnault [1], de

$$0,1875 . 331,227 . \frac{10,793}{748,3} = 0^m,896,$$

(1) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 85.

$10^{mm},793$ étant la tension maximum de la vapeur d'eau à $12°,5$ (moyenne des nombres de Magnus et de Regnault) et $748^{mm},3$ étant la pression barométrique pendant l'expérience. Nous avons donc pour la vitesse dans l'air, à 0° et sec,

$$V'_0 = 330^m,331.$$

Telle est la vitesse de propagation d'une onde sonore, avançant sans se déformer dans l'air sec à 0°, à l'intérieur d'un tuyau de $0^m,700$.

Pour en déduire la vitesse de propagation à l'air libre, il faut corriger ce nombre de l'effet des parois. D'après M. von Helmholtz et Kirchhoff, la vitesse de propagation du son dans un tuyau est moindre que la vitesse à l'air libre de la quantité

$$\frac{a\gamma}{2r\sqrt{\pi n}},$$

les différentes lettres ayant la signification indiquée plus haut.

Avec la valeur de γ trouvée précédemment, le retard serait insignifiant dans toute conduite un peu large. Cette conclusion n'est pas exacte : l'influence des parois ressort nettement des nombres mêmes donnés par Regnault [1] comme représentant les vitesses moyennes limites dans ses différentes conduites, savoir :

Dans la conduite de	$1^m,100$.....	$V'_0 = 330^m,52$
»	0,300.....	328,96 [2]
»	0,108.....	326,66

Regnault n'a cependant effectué aucune correction de ce chef : il a supposé que dans la conduite de $1^m,100$ le retard était nul [3].

---

(1) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 547.

(2) Ce nombre est quelque peu incertain, la conduite de $0^m,300$ ayant servi plutôt à des expériences d'étude qu'à des mesures définitives.

(3) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 549.

M. Kayser [1] a entrepris de déterminer expérimentalement l'action des parois en mesurant les longueurs d'onde, par la méthode de M. Kundt, dans des tuyaux de faible diamètre ($0^m,026$ à $0^m,082$); et il a été conduit à prendre $\gamma = 0,0235$.

Si nous acceptons ce nombre, nous trouvons

$$\frac{a\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} = \frac{2^m,194}{r\sqrt{n}}.$$

Dans notre tuyau, le retard du son du pistolet sera donc

$$0^m,676,$$

ce qui donne pour la vitesse à l'air libre (abstraction faite de la petite correction dont il sera parlé bientôt)

$$\begin{array}{r} 330^m,331 \\ 0,676 \\ \hline 331,007 \end{array}$$

Si nous appliquons la même correction aux nombres de Regnault (en négligeant la même correction), nous avons

$$\begin{array}{r} 330^m,52 \\ 0,43 \\ \hline 330,95 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 328^m,96 \\ 1,58 \\ \hline 330,54 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 326^m,66 \\ 4,38 \\ \hline 331,04 \end{array}$$

La concordance est aussi complète qu'on pouvait l'espérer et justifie le nombre que nous avons adopté.

Ainsi, l'action de la paroi est plus compliquée que ne le suppose la formule théorique : la diminution apportée à la vitesse est quatre fois plus considérable. Au contraire, le décroissement de l'intensité s'est montré beaucoup moindre que ne l'indique le calcul.

Les effets de l'inertie de la membrane, du coude et des

(1) KAYSER, *Wied. Ann.*, t. II, p. 218; 1877.

extrémités du tuyau sont très faibles (chacun au plus de quelques millièmes de seconde) : toutefois, comme ils s'ajoutent, le retard total qu'ils amènent est peu inférieur à $0^s,01$. Le nombre trouvé plus haut doit donc encore être augmenté de près de $0^m,1$.

Donc, la vitesse d'une onde sonore se propageant sans se déformer dans l'air libre, sec et à 0°, est

$$a = 331^m,10.$$

C'est presque identiquement la valeur trouvée, il y a plus de soixante ans, par les membres du Bureau des Longitudes.

Quel est le degré d'exactitude de ce résultat ?

Les erreurs possibles sont de deux sortes : erreurs dans les mesures mêmes, erreurs dans les corrections apportées à ces mesures.

Les erreurs de la première catégorie sont très faibles. La longueur de la conduite ayant été déterminée à moins de $0^m,1$ sur 6341^m, l'erreur possible sur 331^m est de $0^m,005$. La durée du trajet complet, supérieur à 37^s, a été mesurée à $0^s,005$ près, ce qui correspond à une longueur de $0^m,045$. La somme de ces deux quantités, supposées de même signe, est $0^m,05$.

Il est beaucoup plus difficile d'évaluer les erreurs de la deuxième catégorie. Les thermomètres étant presque absolument stationnaires, on peut admettre que la température de l'air différait très peu de celle des parois, et par suite très peu de celle des thermomètres eux-mêmes ; une différence de $\frac{1}{20}$ de degré ne paraît cependant pas impossible ; il en résulterait une erreur de $0^m,03$, sans que d'ailleurs la correction d'humidité (l'air était forcément saturé) fût modifiée d'une façon appréciable. Si l'on se reporte à la discussion à laquelle nous venons de nous livrer touchant l'influence des parois, on n'estimera pas à plus de $0^m,05$ l'erreur possible de ce côté. L'erreur sur

l'inertie de la membrane ne doit pas de son côté dépasser $0^m,02$.

Si toutes ces erreurs s'ajoutaient, leur somme serait $0^m,15$. L'erreur probable atteint donc au plus $0^m,10$

$$a = 331^m,10 \pm 0^m,10\ (^1).$$

EXPÉRIENCES SUR LA PROPAGATION DES SONS MUSICAUX.

Les expériences sur la propagation des sons musicaux sont de beaucoup celles qui nous ont pris le plus de temps. Les difficultés sont en effet très grandes, quand on opère sur des parcours aussi étendus.

L'appareil producteur du son était placé devant l'ouverture ménagée à la tête E. Sur cette ouverture on avait disposé un obturateur à guillotine qui ne laissait pénétrer dans la conduite qu'un petit nombre d'ondes, ou même qu'une fraction d'onde.

Les sons furent produits par les appareils les plus variés. Un sifflet et deux trompes à vapeur donnant des sons très intenses furent d'abord mis en jeu. On se servit ensuite, bien plus commodément, de grands tuyaux d'orgues (trois flûtes et une bombarde à anche), mis obligeamment à notre disposition, ainsi que leur soufflerie, par M. Merklin, de Lyon. Enfin nous avons pu employer avec succès les instruments à vent (une contrebasse et deux cornets) et à percussion (une grosse caisse).

Le rugissement de la trompe à vapeur s'entendait très bien après un parcours entier, et il a souvent donné des marques aux membranes de l'Aigle après trois demi-par-

---

(1) En considérant l'air comme un gaz parfait, on en tirerait

$$\frac{C}{c} = 1,40,$$

et

$$J = 432^{kgm},8.$$

cours. Le son des flûtes de Merklin ne s'éteignait qu'après deux parcours entiers : l'oreille le saisissait nettement au Pont-de-Claix (après un demi-parcours), à la condition toutefois qu'il fût maintenu un certain temps à l'Aigle; la membrane du Pont-de-Claix accusait couramment un deuxième passage (après un parcours et demi); la membrane placée sur la tête W, à l'Aigle, marquait nettement le premier retour et indiquait le deuxième; on a même pu obtenir avec le tambour à levier le tracé (manquant d'amplitude) de l'onde au départ et au premier retour à l'Aigle. Un souffle vigoureux envoyait aisément la sonnerie des cuivres de la tête E à la tête W. La conductibilité acoustique de notre tuyau était donc excellente.

Malgré ces circonstances favorables, les mesures furent beaucoup moins concordantes que pour le pistolet. Deux expériences consécutives effectuées dans des conditions en apparence identiques donnaient parfois des différences de $0^s,08$ à $0^s,10$ sur la durée totale de $37^s,40$. Les nombres inscrits ci-dessous, qui représentent les moyennes de toutes les mesures effectuées ([1]), comportent donc une incertitude de plusieurs centièmes de seconde :

		Parcours 1er	2e	3e
		s	s	s
$ut_{-1} = 32^{vd}$	Flûte de 16^{pi}...	37,42	»	»
$ut_1 = 64$	Flûte de 8^{pi}....	38	»	»
$ut_2 = 128$	Flûte de 4^{pi}....	40	»	»
$fa_2 = 170$	Contrebasse...	37	»	»
$fa_3 = 340$	Trompe........	38	45	43
$si_3\flat = 461$	Cornet.........	39	»	»
$si_4\flat = 922$	Cornet.........	41	»	»

([1]) Nous avons cependant dû laisser de côté les résultats relatifs au sifflet et à l'une des trompes à vapeur, qui marchaient mal, et à la bombarde ainsi qu'à la grosse caisse, sur lesquelles les expériences ont été insuffisantes.

Les nombres de ce Tableau se rapportent aux mêmes conditions que ceux des Tableaux précédents relatifs au pistolet. On prenait soin, en effet, au début et à la fin de chaque séance, de tirer dans la conduite quelques coups de pistolet : la vitesse de propagation de l'onde du pistolet définissait l'*état acoustique* de l'air, et donnait par conséquent le moyen de ramener ensuite toutes les mesures à un même état.

La conclusion qui s'impose, c'est que, sur un trajet de plus de 12^{km}, il n'y a pas de différence appréciable entre les durées de propagation des sons graves et des sons aigus, dans un tuyau de $0^m,700$.

Comme d'ailleurs le retard résultant de l'influence des parois ne serait modifié par l'acuité que de quelques centièmes de seconde, la vitesse à l'air libre doit être regardée comme également indépendante de la hauteur du son.

Pour savoir si l'intensité du son influe sur la vitesse, nous avons cherché à déterminer les intensités mécaniques des sons des trois flûtes, intensités porportionnelles, comme l'on sait, à $\frac{A^2}{\tau^2}$, A étant l'amplitude et τ la durée de la vibration [1].

La mesure de l'amplitude est très difficile : nous avons eu recours au tambour de Marey, à la soupape de Kundt, et finalement aux corps légers. Le procédé qui nous a le mieux réussi consistait à observer dans un miroir tournant la flamme d'une bougie placée au bout du tuyau diaphragmé au nœud par une mince membrane de caoutchouc. Les amplitudes des oscillations de la flamme ont été avec les trois tuyaux ut_{-1}, ut_1 et ut_2, parlant le mieux possible, comme les nombres 1, 1,3 et 1,5. Les intensités mécaniques étaient donc entre elles comme

1 7 et 36.

---

[1] VIOLLE, *Cours de Physique : Acoustique*, p. 287.

Ce résultat est d'accord avec le fait, bien connu des facteurs d'orgues, qu'il faut modérer beaucoup le son des flûtes supérieures, pour que l'oreille lui trouve la même intensité qu'au son des flûtes basses.

Mais les temps employés par les sons de ces trois flûtes pour parcourir un même trajet ne montrent aucun rapport avec ces intensités. De même le son de la trompe à vapeur, beaucoup plus intense que tous les autres, n'en marche pas plus vite. Donc, dans les limites les plus larges entre lesquelles se meuvent les sons musicaux, l'intensité n'exerce aucune influence sur la vitesse de propagation.

Si les irrégularités observées ne dépendent ni de la hauteur ni de l'intensité du son, d'où proviennent-elles? Sans doute de la déformation de l'onde, déformation plus ou moins rapide suivant la nature de l'ébranlement initial. Le son d'une flûte diffère beaucoup de celui d'un cuivre et non moins de celui d'une trompe. D'autre part, l'ébranlement admis par l'obturateur était coupé au hasard dans la vibration engendrée par l'instrument; tantôt le front de l'onde lancée dans le tuyau correspondait à une condensation : la membrane s'avançait; tantôt au contraire c'était une dilatation : la membrane reculait. La vitesse des parties condensées étant moindre, on comprend les différences entre deux expériences sur un même son et à plus forte raison sur deux sons différents.

Il serait intéressant de suivre ces déformations de l'onde pas à pas. Des conditions toutes différentes de celles dans lesquelles nous avons opéré seraient nécessaires; nous ne désespérons pas de les rencontrer quelque jour.

RÉSUMÉ.

En résumé, nous avons établi les faits suivants :

1° Quelle que soit la nature de l'ébranlement initial, l'onde sonore, par le fait même de sa propagation, tend vers une forme simple, déterminée.

2° Cette forme une fois atteinte, les différents parties de l'onde se propagent avec une même vitesse uniforme, qui doit être regardée comme la vitesse normale de propagation du son.

3° L'ébranlement provoqué par un coup de pistolet présente d'abord une forme complexe, et les diverses parties se transportent avec des vitesses différentes; mais le sommet de l'onde prend promptement la vitesse normale, tandis que le front, parti avec une vitesse trop grande, ralentit progressivement son allure, en tendant vers cette même vitesse normale.

4° L'intensité du son du pistolet n'a aucune action sur la vitesse normale; mais l'excès de vitesse du front croît avec l'intensité.

5° Dans les limites entre lesquelles varie habituellement l'intensité des sons musicaux, elle ne modifie en rien leur vitesse de propagation, laquelle atteint très vite la valeur normale.

6° Les différences de hauteur des sons musicaux sont également sans influence sur leur vitesse de propagation.

7° Dans un tuyau de $0^{m},700$, le coup d'un pistolet chargé à 3^{gr} de poudre s'entend à plus de 13^{km}, le chant d'une flûte de 16^{pi} frappe encore l'oreille à 6^{km}; mais l'un et l'autre disparaissent comme son quand l'ébranlement initial s'est fondu en une onde unique, que les membranes suivent aisément au delà de 50^{km}.

8° La vitesse de propagation du son à l'air libre est plus grande que dans un tuyau, où l'influence des parois amène un retard en raison inverse du diamètre et dépassant $0^{m},46$ pour le son du pistolet transmis dans un tuyau de 1^{m} de diamètre.

9° La vitesse normale de propagation du son dans l'air libre, sec et à 0°, est par seconde

$$331^{m},10,$$

l'erreur probable étant inférieure à $0^{m},10$.

NOTE A. — SUR LA LONGUEUR DE LA CONDUITE.

La mesure de la longueur exacte de la conduite était une opération fort délicate qui a été effectuée avec une très grande précision par M. Racapé, Inspecteur des Forêts chargé du service des travaux d'art à Grenoble, au moyen d'un ruban d'acier de 50m, vérifié par M. Benoît au pavillon de Breteuil. Ce ruban se terminait à chaque extrémité par une poignée qui était saisie dans une glissière mobile sur un plateau fixé au sol par de forts pieux en fer. Le plateau 1 était installé en face du repère marquant l'origine des longueurs; l'une des poignées du ruban était mise dans la glissière et amenée juste en regard du repère; la glissière était serrée contre le plateau par de forts écrous. L'autre poignée du ruban était alors engagée dans la glissière du plateau 2 placé à la distance convenable; cette glissière était tirée de façon à tendre le ruban de toute la force d'un aide, toujours le même, tandis qu'un deuxième aide la serrait sur le plateau. Cela fait, le ruban était enlevé, la première poignée était mise dans la glissière restée fixe du plateau 2, auquel on ne touchait pas; le plateau 1 était transporté 50m plus loin; et la même série d'opérations se poursuivait jusqu'au bout. Les longueurs de la glissière, à retrancher, ont été mesurées au cathétomètre. Les glissements possibles du plateau sur le sol, de la glissière sur le plateau, du ruban sur la glissière, ont été mesurés chaque fois à l'aide de repères portés tant par un petit plateau jointif placé à côté du plateau fixe, que par la glissière, ainsi que par le ruban : la glissière n'a jamais bougé sur le plateau, ni le ruban dans la glissière (ce qui aurait pu arriver par déformation des poignées); seul le plateau a parfois éprouvé sur le sol de petits déplacements qui ont été soigneusement notés.

Deux chaînages effectués, l'un de l'Aigle au Pont-de-Claix, l'autre du Pont-de-Claix à l'Aigle, ont donné pour distance, suivant l'horizontale, entre les membranes de l'Aigle et le bout des tuyaux au Pont-de-Claix :

Premier chaînage.........	6341m,505
Second »	6341,699
Moyenne......	6341,602

La concordance de ces mesures est remarquable; et il serait à désirer que les résultats de ce beau travail fussent consacrés par la pose de deux bornes marquant les extrémités de la base mesurée par M. Racapé.

On a donc pris pour distance horizontale des deux extrémités de la conduite

$$6341^{m},602,$$

le ruban étant à la température moyenne de $11^{\circ},3$. Or le ruban, d'après les mesures de M. Benoît, serait exact à $-1^{\circ},5$. Donc, le coefficient de dilatation linéaire de l'acier étant 0,0000115, la distance horizontale exacte est égale à

$$6342^{m},535.$$

Le radier de la conduite se trouvant au Pont-de-Claix $240^{m},813$ et à l'Aigle $212^{m},437$ au-dessus de la mer, la différence de niveau entre les deux stations est $28^{m},376$; par suite, la longueur de la ligne inclinée suivie par les tuyaux était

$$6342^{m},599.$$

A quoi il faut encore ajouter l'allongement produit par la déviation des deux tuyaux au point où ils rencontrent l'ancienne conduite (en face du kilomètre 3,3) : cette déviation, qui est de $0^{m},48$ sur 30^{m}, amène un accroissement de longueur de $0^{m},004$.

La longueur exacte de chaque branche était donc

$$L = 6342,603.$$

Quand les deux branches étaient réunies par un coude en fer mesurant, suivant l'axe, $2^{m},167$, la longueur totale de la conduite, de la tête E à la tête W, était par conséquent

$$L = 12687^{m},373.$$

Note B. — Influence du coude et des extrémités.

Il est naturel de se demander si le ploiement de la conduite au coude n'a pas d'influence sur la durée de la propagation du son. Les expériences faites avant la mise en place du coude

au Pont-de-Claix, par réflexion en ce point sur l'air ou sur une plaque de fonte, ne présentent avec celles qui ont suivi l'installation du coude que des différences extrêmement faibles (quelques millièmes de seconde sur $37^s,4$) et en faveur du coude, qui causerait moins de retard qu'une réflexion. Nous aurions désiré avoir une station entre le Pont-de-Claix et l'Aigle, de manière à isoler le tronçon contenant le coude; mais la chose n'a pas été possible. On ne saurait douter toutefois qu'en estimant le passage du coude comme équivalent à un trajet rectiligne suivant l'axe, nous n'ayons introduit sur la longueur totale qu'une erreur insignifiante.

Pour nous rendre compte de l'effet des réflexions sur les plaques fermant le tuyau aux deux bouts à l'Aigle, nous avons enlevé la plaque W. L'onde sortant du pistolet, en E, passait alors positive au Pont-de-Claix (que nous désignerons, pour abréger, par C), venait se réfléchir sur l'air en W, revenait négative en C, négative en E, s'y réfléchissait sur la plaque solide, retournait négative en C, arrivait en W où elle se réfléchissait sur l'air, repartait positive en C, positive en E; et ainsi de suite.

Quatre expériences effectuées dans la nuit du 4 octobre 1885, avec 3^{gr} de poudre ont donné pour le premier demi-parcours $\underset{+}{E_0}\underset{+}{C_1}$ ($6343^m,686$) et pour le double parcours $\underset{+}{E_0}W_1\underset{-}{E_1}$ ($25374^m,746$):

4 OCTOBRE, TUYAU OUVERT EN W.

Temps employé par l'onde du pistolet (charge de poudre 3^{gr}) pour effectuer les trajets $\frac{L}{2}$ et 2L.

	E_0C_1.	E_0E_1.
	s v	s v
	18.28,9	74.26
	29,3	26,4
	29,1	26,2
	29,3	26,4
Moyennes...	18.29,15	74.26,25

Or dans les expériences faites la veille, on avait trouvé :

3 OCTOBRE, TUYAU FERMÉ AUX DEUX BOUTS.

Temps employé par l'onde du pistolet (charge de poudre 3gr) pour effectuer les trajets $\frac{L}{2}$ et 2L.

	E_0C_1.	E_0E_1.
	s v	s v
	18.29,9	74.29,5
	29,9	29,5
Moyennes...	18.29,9	74.29,5

La température était en effet légèrement plus élevée le 4. Si nous ramenons les expériences du 4 aux conditions météorologiques du 3, nous avons :

4 OCTOBRE, TUYAU OUVERT EN W.

Temps employé par l'onde du pistolet, pour effectuer, dans le même air que le 3, les trajets $\frac{L}{2}$ et 2L.

E_0C_1.	E_0E_1.
$18^s.29^v,9$	$74^s.29^v,25$

Il y a donc, le 4, sur la durée du trajet E_0E_1 une avance de $0^v,25 = 0^s,005$.

La réflexion contre un obstacle (avec changement de signe de la vitesse) cause donc un retard conformément aux idées théoriques [1].

NOTE C. — SUR UN APPAREIL PROPRE A MONTRER LES DEUX MODES DE RÉFLEXION D'UN MOUVEMENT VIBRATOIRE [2].

Au cours de nos expériences, nous avions été frappés de la netteté avec laquelle une membrane accuse les deux modes

(1) La perte d'une demi-longueur de l'onde primitive correspondrait à un retard de $0^s,006$; mais l'accord des deux nombres est accidentel : nous ne pouvions pas *mesurer* un retard si faible sur un parcours aussi long.

(2) VIOLLE, *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1255; 1887.

de réflexion du mouvement sonore à l'extrémité d'un tuyau cylindrique, suivant que cette ouverture est fermée par un fond solide ou librement ouverte à l'atmosphère.

Dans le premier cas, la réflexion se produit, comme l'on sait, avec changement du signe de la vitesse et conservation du signe de la condensation. Dans le second cas, c'est l'inverse qui a lieu, la permanence de l'un des signes entraînant nécessairement la mutation de l'autre.

Il suit de là qu'un ébranlement condensant qui se propage dans un tuyau fermé aux deux bouts reste toujours condensant; par suite, en un point quelconque du tuyau, chaque passage de l'onde se traduit par une variation positive de la pression. Si, au contraire, le tuyau est ouvert à un bout, la pression à l'autre bout éprouve des variations alternativement positives et négatives.

Pour montrer ces faits, il suffit de prendre un tuyau en zinc, d'une vingtaine de mètres de longueur et de $0^{m},04$ à $0^{m},05$ de diamètre, replié sur lui-même de façon à être aisément maniable. A l'une des extrémités est disposé un petit pistolet de salon, qui sert à produire un ébranlement condensant par l'explosion d'une simple amorce au fulminate; cette extrémité du tuyau peut, d'ailleurs, être maintenue librement ouverte, ou bien être fermée par un bouchon laissant seulement passer le canon du pistolet. L'autre extrémité est toujours fermée et porte une capsule manométrique reliée par un tube de caoutchouc, de longueur quelconque, à un tambour à levier permettant d'inscrire le phénomène à côté des vibrations d'un diapason chronographique. Si l'on veut opérer par projection, on effectue la double inscription sur une lame de verre noircie, placée dans l'appareil Duboscq, et l'on voit alors l'image se dessiner sur l'écran en même temps qu'elle se produit sur la lame de verre. Pour une expérience de mesure, il est préférable de faire au cylindre tournant un graphique sur papier enfumé. D'une façon comme de l'autre, l'expérience est frappante : le maintien de la condensation dans un tuyau fermé et le changement de la condensation en une dilatation par réflexion à l'extrémité libre d'un tuyau ouvert apparaissent nettement.

L'appareil, construit très habilement par M. König, se prête à des mesures précises.

Voici, par exemple, d'après quatre tracés obtenus sur une même feuille, les temps employés par le front de l'onde à parcourir une première, une deuxième, une troisième... fois la double longueur, le départ étant compté à partir du premier passage devant la capsule manométrique.

Nos des tracés.	Parcours 1er.	2e.	3e.	4e.
	Tuyau ouvert.			
	s	s	s	s
1.........	0,1355	0,1360	0,1360	0,1370
2.........	1355	1365	1355	»
Moy...	0,1355	0,1362	0,1357	0,1370
	Tuyau fermé.			
3.........	0,1355	0,1370	0,1375	»
4.........	1360	1365	1370	»
Moy...	0,1357	0,1367	0,1372	

L'influence du mode de réflexion est manisfeste.

DE LA PRODUCTION DE L'IODURE DE PROPYLÈNE DANS LE TRAITEMENT DE LA GLYCÉRINE PAR L'IODE ET LE PHOSPHORE, ET DE LA TRANSITION QU'IL FOURNIT POUR LE PASSAGE DE L'IODURE D'ALLYLE A L'IODURE D'ISOPROPYLE;

PAR M. H. MALBOT.

Je diviserai ce sujet en quatre paragraphes :

1° J'exposerai d'abord l'état actuel de la Science, relativement à la préparation de l'iodure d'allyle et de l'iodure d'isopropyle au moyen de la glycérine, et j'indiquerai

un fait d'expérience sur les conditions favorables à la production d'une grande quantité d'iodure de propylène ;

2° J'exposerai, en second lieu, l'étude de la décomposition explosive de l'iodure de propylène ;

3° J'entrerai ensuite dans le détail des expériences relatives à la formation de l'iodure de propylène, par l'union de l'acide iodhydrique à l'iodure d'allyle, et je montrerai le parti qu'on peut tirer de la décomposition ménagée ou de la décomposition brusque de l'iodure de propylène, pour obtenir à volonté, soit l'iodure d'isopropyle, soit le propylène ;

4° J'examinerai les applications qu'il convient de faire des conséquences que j'aurai recueillies successivement aux conditions que l'on rencontre dans le traitement de la glycérine par l'iode et le phosphore.

Enfin, je résumerai les conclusions de mon travail, en montrant que toutes les circonstances que j'aurai passées en revue se trouvent entièrement élucidées par la connaissance des propriétés de l'iodure de propylène.

I.

1. *Conditions favorables à la production de l'iodure d'allyle ou de l'iodure d'isopropyle.* — On sait que l'iodure d'allyle (propylène iodé) a été obtenu pour la première fois, à l'aide de la glycérine et de l'iodure de phosphore, par MM. Berthelot et de Luca [1].

Dans la suite, différents chimistes ont essayé de préparer l'iodure d'allyle, en traitant la glycérine par l'iode et le phosphore.

Plus tard, Erlenmeyer, en modifiant les conditions de la préparation de l'iodure d'allyle, obtint de l'iodure d'iso-

[1] *Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine.* Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 16 octobre 1854 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257).

propyle, et il introduisit ce précepte dans la Science, qu'on devait, pour préparer l'iodure d'isopropyle, faire agir un excès d'acide iodhydrique sur la glycérine humide.

Cet énoncé manque de rigueur; car, pour rendre la glycérine *humide,* il suffirait de lui ajouter une quantité d'eau arbitraire sans doute, mais petite.

Or, il est un fait essentiel qui paraît méconnu ici, et sur lequel, cependant, MM. Berthelot et de Luca avaient insisté dès 1854; c'est la production d'une grande quantité d'eau dans la préparation même de l'iodure d'allyle.

Il est évident, *a priori,* si l'on tient compte de ce fait, qu'une petite dose additionnelle d'eau ne changerait guère les conditions de l'opération.

Aussi n'est-ce pas seulement un peu d'eau, mais beaucoup d'eau, qu'il est nécessaire d'employer pour favoriser la production d'iodure d'isopropyle. Seulement cette *grande quantité d'eau* a un rôle différent de celui qu'on lui attribuait jusqu'ici : elle intervient, selon moi, comme *modérateur,* en *diluant* le système des corps réagissants, de manière que les transformations intermédiaires qui doivent conduire à l'iodure d'isopropyle aient le temps de s'accomplir.

Voici d'abord une expérience dans laquelle j'ai constaté la formation d'une grande quantité d'iodure de propylène, en employant un excès d'iode et peu d'eau.

2. *Conditions favorables à la production de l'iodure de propylène.* — J'ai traité la glycérine par l'iode et le phosphore, d'après les données indiquées par Morkownikoff pour la préparation de l'iodure d'isopropyle, savoir (¹) :

	gr
Iode	300
Glycérine ($d = 1,25$)	200
Phosphore	55

(¹) *Annalen der Chem. u. Pharm.,* t. CXXXVIII, p. 364.

mais en ajoutant 10 pour 100 d'eau seulement à la glycérine, au lieu d'y ajouter son volume d'eau, comme faisait Morkownikoff.

La réaction fut très violente, même avec le phosphore rouge. Le produit, lavé directement à la soude (sans être cohobé), mesurait 127^{cc} et avait pour densité 1,99, chiffre bien supérieur à la densité de l'iodure d'isopropyle, 1,7, et même à celle de l'iodure d'allyle, 1,83.

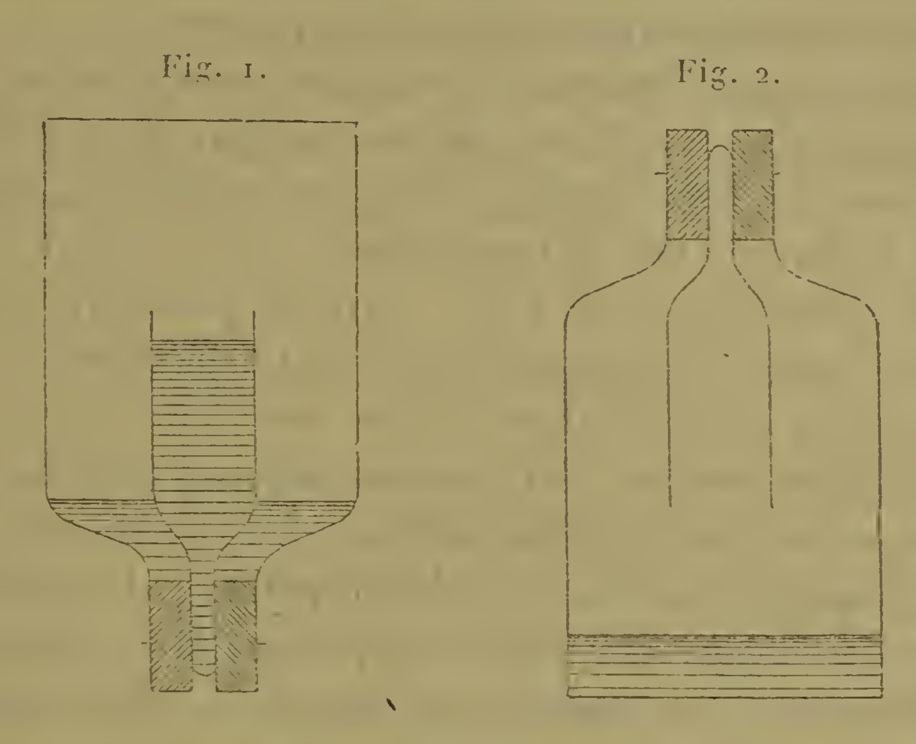
Ce produit noircissait très rapidement, même à l'obscurité. En le chauffant, en cornue, la moitié environ passa de 90° à 95° et fut mise à part. La distillation s'arrêta ensuite pendant quelque temps. Tout à coup, le liquide fut soulevé en masse et transporté, d'un bond, dans le récipient. Là, il continua d'éprouver des soubresauts pendant une heure environ. Il s'était formé un dépôt abondant d'iode dans la cornue, avec un résidu charbonneux. Je trouvai le lendemain un dépôt semblable dans le récipient. D'ailleurs, le gaz qui se dégageait était du propylène pur. Le corps explosif se scindait donc en propylène et iode. Je soupçonnai que ce corps n'était autre que l'iodure de propylène, et je m'assurai, par une étude directe, que telle était, en effet, la propriété de l'iodure de propylène.

II.

3. *Composition explosive de l'iodure de propylène pur.* — L'iodure de propylène étant très altérable, même à la température ordinaire, sa formation, à l'aide du propylène et de l'iode, s'effectue lentement. Le procédé que j'ai trouvé le plus avantageux pour le préparer consistait à agiter de grands flacons (5^{lit}) remplis de propylène, avec une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium.

Pour introduire la liqueur iodurée dans le flacon, j'employais un large et long tube, effilé et fermé à un bout, et

fixé, par ce bout, dans un bouchon de caoutchouc à un trou. Le bouchon une fois fixé dans le goulot du flacon, celui-ci se trouve bouché hermétiquement, et on peut l'agiter vigoureusement, sans crainte de le briser. Cet artifice permet d'ailleurs de renouveler commodément la charge de liqueur iodurée, qui est de 100^{cc}. L'iodure de propylène est recueilli après deux ou trois jours. Sa densité coïncide avec la valeur 2,49 donnée par MM. Berthelot et de Luca (¹). A l'analyse, $0^{gr},202$ d'iodure de propylène ont fourni :


Fig. 1. Fig. 2.

Iodure d'argent .... $0^{gr},321$

ce qui correspond, en centièmes, à

	Expérience.	Théorie.
I²	85,89	85,81

Pour étudier l'action de la chaleur sur l'iodure de propylène, j'introduis 4^{cc} de cette substance dans une petite cornue reliée à un réfrigérant ascendant, et je chauffe à un feu très doux. Après quelques instants, il se fait un

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVII, p. 279.

dégagement tumultueux de propylène, avec dépôt d'iode. Je retire immédiatement le feu : le dégagement continue quelque temps, puis s'arrête. Je réchauffe quelques secondes; la décomposition reprend avec une nouvelle violence, et la température s'élève brusquement.

A mesure que l'iodure de propylène non décomposé se charge d'iode, la décomposition devient plus difficile; mais, une fois commencée, elle est encore très violente, et c'est à la fin qu'a lieu le maximum.

MM. Berthelot et de Luca, qui, les premiers, avaient obtenu l'iodure de propylène, avaient déjà signalé sa décomposition par la chaleur, « avec mise à nu d'iode [1] ».

4. *Décomposition de l'iodure de propylène dans les mélanges.* — Une fois l'attention attirée sur la décomposition explosive de l'iodure de propylène, il est aisé de reconnaître la présence de ce corps dans les mélanges où il peut entrer. Le liquide qui, dans l'expérience décrite plus haut (n° 2), avait été transporté, en masse, dans le récipient était un mélange très riche en iodure de propylène. Sa densité était 2,2, valeur assez voisine de la densité 2,49 de l'iodure de propylène. Repris à part et chauffé doucement, comme l'iodure de propylène, il fournit un dégagement tumultueux de propylène, avec élévation brusque de la température.

La décomposition se faisait un peu plus difficilement, parce que le corps explosif était dilué dans un liquide inerte; mais elle était encore très violente.

Lorsque l'iodure de propylène est suffisamment dilué, le dégagement de propylène est lent et régulier : c'est ce que j'ai observé, en reprenant de l'iodure d'isopropyle chargé d'un peu d'iodure de propylène.

Il se forme toujours de l'iodure de propylène dans la préparation de l'iodure d'allyle ou de l'iodure d'isopro-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 279.

pyle, et il se dégage toujours du propylène pendant la distillation du mélange.

MM. Berthelot et de Luca avaient signalé le dégagement de propylène comme un fait très important, et, en en cherchant la cause, on devait nécessairement découvrir la présence de l'iodure de propylène dans le traitement de la glycérine par l'iode et le phosphore, et reconnaître son rôle d'intermédiaire dans le passage de l'iodure d'allyle à l'iodure d'isopropyle.

III.

5. *De la transformation de l'iodure d'allyle en iodure d'isopropyle, par l'intermédiaire de l'iodure de propylène.* — Maxwell Simpson annonça le premier [1] que l'iodure d'allyle était transformé *directement,* par un courant d'acide iodhydrique, en iodure d'isopropyle.

Il ne remarqua pas qu'il se formait un corps intermédiaire, qui est l'iodure de propylène, et l'on peut cependant reconnaître, à certains passages de son Mémoire, des indices de la présence de ce corps. Le principal indice, le dégagement de propylène sous l'influence d'un échauffement, n'échappa point à son observation; mais il parut l'attribuer à l'iodure d'isopropyle lui-même.

Erlenmeyer pénétra beaucoup plus avant dans la question [2] et fut très près de l'élucider complètement. Il observa, comme Simpson, le dégagement de propylène, mais en lui accordant plus d'attention. Dans l'une de ses expériences, il obtint un produit, de densité 1,94, qu'il supposa renfermer de l'iodure de propylène. Il rapprocha ces deux observations pour arriver à l'induction suivante :

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 533; 1863.

(2) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIX, p. 211; 1866.

L'acide iodhydrique s'unit à l'iodure d'allyle pour former l'iodure de propylène;

L'iodure de propylène se scinde en iode et propylène;

Le propylène s'unit à l'acide iodhydrique pour former l'iodure d'isopropyle.

D'autre part, il envisagea l'hypothèse que l'iodure d'isopropyle résulterait d'une réaction entre l'iodure de propylène et l'acide iodhydrique

$$C^3H^6I^2 + HI = C^3H^7I + I^2;$$

mais il sembla donner sa préférence à la première interprétation.

La première interprétation n'est pas fondée, en toute rigueur, dans les conditions où elle a été conçue par Erlenmeyer. Erlenmeyer n'a pas vu dans le dégagement de propylène autre chose que le *témoin de l'aptitude de l'iodure de propylène à se décomposer,* et il supposa que la masse principale du propylène gazeux était retenue par sa transformation en iodure d'isopropyle.

Là fut son erreur; car le propylène, qui se sépare brusquement de l'iode, échappe, quoi qu'il en ait dit, à l'action de l'acide iodhydrique.

La seconde hypothèse d'Erlenmeyer ne pénètre pas assez intimement dans la question, car on peut concevoir plusieurs mécanismes de la réaction entre l'iodure de propylène et l'acide iodhydrique.

C'est pourquoi, faute d'une conception assez nette, Erlenmeyer flotta entre les deux hypothèses sans se prononcer bien affirmativement. D'ailleurs, pour lui, comme pour Simpson, le produit définitif était toujours l'iodure d'isopropyle. Aussi l'hypothèse de la formation transitoire de l'iodure de propylène a-t-elle eu peu de retentissement, et l'énoncé de Simpson est-il seul resté dans le domaine classique de la Science.

Disons tout de suite qu'il y a lieu d'être surpris; car, si

l'on s'en tient à la transformation brute de l'iodure d'allyle en iodure d'isopropyle, sous l'influence de l'acide iodhydrique, il semble que l'acide iodhydrique puisse exercer une action hydrogénante à froid, tandis qu'il l'exerce ordinairement à une température assez élevée pour fournir de l'hydrogène naissant (280° dans les expériences de M. Berthelot).

En réalité, il n'y a pas ici une *hydrogénation*, mais bien une *éthérification* entre le propylène naissant et l'acide iodhydrique.

Je dois insister sur la condition de l'*état naissant*, et donner quelque éclaircissement sur l'assertion d'après laquelle le propylène libre se combinerait facilement à l'acide iodhydrique. Cette combinaison est en effet facile avec les deux gaz. M. Berthelot a coutume de la montrer dans ses cours publics. Il suffit de placer les deux gaz dans des flacons superposés et joints par leurs cols, pour voir, au bout de peu d'instants, l'iodure d'isopropyle ruisseler sur les parois des flacons. M. Berthelot a d'ailleurs réalisé cette synthèse d'une manière générale, ainsi que celle des éthers iodhydriques à partir des carbures C^nH^{2n} (1).

On l'accomplit aussi en présence de l'eau, à condition toutefois d'opérer avec un acide saturé à 0° ; car, si l'on emploie un acide distillé, la réaction ne s'opère bien que sous l'influence d'un contact très prolongé vers 100°.

---

(1) Dans son travail sur la synthèse des éthers d'hydracides, à partir des carbures C^nH^{2n}, il a obtenu l'éther propylchlorhydrique après soixante-dix heures de chauffe, et les deux autres éthers propyliques dans les mêmes conditions (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 82).

M. Berthelot a obtenu également l'iodure d'éthyle après cinquante heures de chauffe (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 456).

Le propylène libre s'unit plus aisément que l'éthylène avec l'acide iodhydrique saturé; mais dès que l'acide devient plus étendu, fût-il encore fumant, la combinaison se fait difficilement.

Ainsi j'ai fait barboter le propylène, à raison de 2^{lit} à 3^{lit}, à l'heure, dans une longue colonne d'acide iodhydrique concentré, mais non saturé; j'ai reconnu seulement la formation d'un peu d'iodure isopropylique.

En présence d'un grand excès d'acide, j'ai constaté, lorsque j'opérais à chaud, que la combinaison se fait assez facilement pendant quelques minutes, et aussi bien, soit que le propylène arrive seulement dans l'atmosphère d'acide, soit qu'il barbote dans la solution. Mais, dès que la solution est suffisamment appauvrie par l'ébullition, l'absorption n'a plus lieu.

En résumé, Erlenmeyer a ignoré les conditions exactes de la décomposition de l'iodure de propylène. Aussi, dans son travail relatif à l'action d'un courant d'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle, il existe certaines erreurs, à côté d'observations justes.

J'ai reconnu que, en traitant l'iodure d'allyle par l'acide iodhydrique, il y a effectivement formation préalable d'une grande quantité d'iodure de propylène; mais que l'iodure de propylène est susceptible, suivant les circonstances :

1° *Soit de se transformer en iodure d'isopropyle, sans dégagement de propylène;*

2° *Soit de se dédoubler en propylène et iode, sans formation d'iodure d'isopropyle.*

De sorte que le produit définitif peut être à volonté, soit de l'iodure d'isopropyle, soit du propylène.

La tranformation en iodure d'isopropyle est assurée par une action ménagée de l'acide iodhydrique.

Le dédoublement en propylène et iode résulte d'une

décomposition brusque, explosive, de l'iodure de propylène.

Suivant qu'on empêche ou qu'on favorise cette décomposition brusque, on détermine l'un ou l'autre mode de transformation.

J'ai exécuté un grand nombre d'expériences, dans des conditions très variées, sur de l'iodure d'allyle pur ou mélangé d'iodure d'isopropyle, en refroidissant ou en chauffant, en espace ouvert ou en vase clos.

6. *Action de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle refroidi à* — 12° : *transformation en iodure d'isopropyle.* — Au début de mes expériences, je ne prenais pas la précaution de refroidir l'iodure d'allyle; mais les propriétés explosives de l'iodure de propylène m'en firent bientôt sentir la nécessité.

Erlenmeyer avait déjà eu recours à l'emploi de la glace pour refroidir l'iodure d'allyle; mais seulement, à ce qu'il semble, pour faciliter la dissolution de l'acide iodhydrique. J'ai cru utile de recourir à une température encore plus basse, et je me suis servi d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. La température était ainsi maintenue vers — 12° pendant deux heures environ. Ce refroidissement n'était même pas toujours suffisant, quand le courant d'acide iodhydrique était trop rapide.

L'iodure d'allyle était placé dans un tube à analyse organique fermé à un bout, et plongeant dans un bocal de 2^{lit} contenant le mélange réfrigérant. L'acide iodhydrique était amené par un tube de petit calibre (2^{mm}) et barbotait à travers toute la colonne liquide. L'appareil était d'ailleurs disposé de manière à recueillir les gaz qui pouvaient se dégager.

Première expérience. — Je me suis d'abord servi d'un courant d'acide iodhydrique préparé directement à l'aide de l'iode et du phosphore rouge en présence de l'eau. Au commencement,

je recueillis quelques bulles de propylène; mais, pendant presque toute la durée de l'opération, l'acide iodhydrique arriva régulièrement et la réaction fut très paisible. Vers la fin, au moment d'une addition de phosphore, le courant d'acide iodhydrique acquit, pendant quelques secondes, une grande vitesse, et, malgré le mélange réfrigérant, l'échauffement fut assez considérable pour déterminer une petite explosion, avec dégagement de propylène. L'iodure d'allyle mis en œuvre mesurait 10^{cc}; la liqueur recueillie à la fin, après avoir été lavée à la soude, mesurait 7^{cc}; sa densité à 16° était 1,70, et son point d'ébullition 88°,5. C'était de l'iodure d'isopropyle pur.

Si l'on n'a égard qu'au produit stable recueilli définitivement, il semble qu'il ne se soit formé que de l'iodure d'isopropyle; mais cet iodure d'isopropyle est en déficit sur l'iodure d'allyle (7^{cc} pour 10^{cc}). Si l'on tient compte, d'une part, de ce déficit; d'autre part, des propriétés de l'iodure de propylène, il n'est pas douteux qu'il y ait eu, au moment de l'explosion, une quantité notable d'iodure de propylène détruite brusquement.

Cette expérience est donc probante aussi bien pour la production de l'iodure de propylène que pour celle de l'iodure d'isopropyle; mais elle ne fait pas voir que l'iodure d'isopropyle ne se forme qu'après l'iodure de propylène, et par son intermédiaire.

Dans les expériences suivantes, je pris, pour source d'acide iodhydrique, une solution saturée de cet acide. Le courant était alors parfaitement régulier, et il ne se produisit plus d'explosion. Aussi le produit ne fut-il plus en perte, comme précédemment. Je continuai d'ailleurs à refroidir l'iodure d'allyle dans un mélange de glace et de sel marin.

Deuxième expérience. — Je fis d'abord un essai sur 10^{cc} d'iodure d'allyle, en faisant passer une quantité d'acide iodhydrique correspondant sensiblement à 1 molécule. Il ne se dégagea pas trace de propylène. Le produit, lavé à la soude, mesurait 10^{cc} et avait pour densité 1,986.

Dans un autre essai, la quantité d'acide iodhydrique corres-

pondit à moins de 1 molécule, et la densité du produit fut 2,06, valeur plus rapprochée de la densité 2,49 de l'iodure de propylène.

Ces deux essais montrent que l'iodure de propylène prédomine d'abord, mais qu'il n'est pas possible de convertir l'iodure d'allyle en iodure de propylène par une quantité exactement équivalente d'acide iodhydrique; car, avant que cette quantité d'acide soit entièrement employée, la teneur en iodure de propylène commence à diminuer. Une autre transformation s'établit donc avant que la première soit achevée, c'est la transformation en iodure d'isopropyle. Il reste à examiner si la première transformation sert bien d'intermédiaire et de préparation à la seconde.

Troisième expérience. — Dans un premier essai, je fis passer un courant d'acide iodhydrique dans le produit obtenu précédemment de densité 1,986, et je prolongeai l'action du courant longtemps après qu'il n'y eut plus absorption. En revenant de — 12° à la température ambiante, la liqueur abandonna, en bouillonnant, une quantité considérable d'acide iodhydrique qui n'avait pas agi chimiquement et qui était simplement en solution. Le produit, lavé à la soude, avait pour densité 1,87.

Dans un deuxième essai, je pris un mélange d'iodure de propylène et d'iodure d'isopropyle, qui avait pour densité 2,22; je le saturai d'acide iodhydrique, comme précédemment, et j'obtins, après lavage à la soude, un produit de densité 1,86.

Dans un troisième essai, je saturai de nouveau le dernier produit, et j'obtins, après lavage à la soude, une liqueur ayant pour densité 1,81.

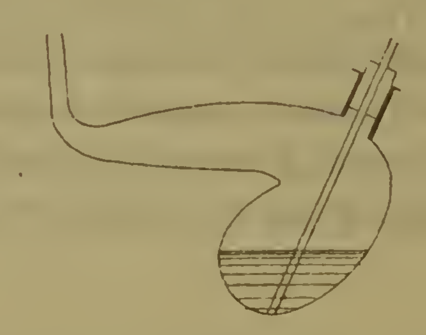
La transformation de l'iodure de propylène était évidente d'après le deuxième essai; mais le premier et le troisième montraient qu'elle était de plus en plus lente et pénible, à mesure que la proportion d'iodure de propylène s'affaiblissait dans le mélange.

Quatrième expérience. — Je réunis dans un tube les produits obtenus, à l'aide de l'iodure d'allyle, par les traitements qui viennent d'être décrits ; je saturai de nouveau par l'acide iodhydrique à — 12°, et je scellai le tube. Après vingt-quatre heures, le tube, convenablement refroidi, fut ouvert ; la plus grande partie de l'acide iodhydrique était restée sans emploi ; mais la liqueur, lavée à la soude, avait pour densité 1,7 et distillait à 88°,5. L'iodure de propylène avait été converti, sauf une quantité négligeable, en iodure d'isopropyle.

Ainsi l'iodure de propylène refroidi est susceptible de se transformer entièrement en iodure d'isopropyle par l'action ménagée de l'acide iodhydrique ; mais, pour que la transformation soit complète, il faut que l'acide iodhydrique soit employé en excès et que son action soit longtemps prolongée.

7. *Action d'un courant d'acide iodhydrique sur de l'iodure d'allyle non refroidi ; transformation en propylène.* — L'iodure d'allyle était d'abord placé dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Dans la suite, je remplaçai le ballon par une cornue, dont le col, courbé vers le haut, se reliait au réfrigérant ascendant.

Fig. 3.



De cette façon, le propylène, qui se dégageait brusquement, avait une large issue pour s'échapper.

Dès que l'acide iodhydrique arrive dans l'iodure d'allyle, il est absorbé en produisant un grand échauffement.

Il se dégage du propylène et il se dépose de l'iode. Si l'on arrête le courant d'acide iodhydrique et qu'on chauffe la liqueur, il se dégage encore du propylène pendant quelque temps. Lorsqu'on refait passer le courant d'acide iodhydrique, le dégagement de propylène recommence.

Ce dégagement est dû à une décomposition brusque d'une partie de l'iodure de propylène, qui se forme d'abord comme je l'ai démontré précédemment. Si on laisse l'iodure de propylène s'accumuler, il arrive un moment où la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour amener une décomposition en masse et avec explosion. Si l'on veut éviter cet accident ([1]), il faut régler l'action de l'acide iodhydrique et celle de la chaleur étrangère, de manière à détruire le corps explosif à peu près à mesure qu'il se forme. On n'y réussit qu'imparfaitement, et c'est toujours à la fin que la décomposition se fait avec le plus de violence. Après ce maximum, le dégagement de propylène s'arrête brusquement, et l'acide iodhydrique demeuré sans emploi se dégage à son tour.

A la place de l'iodure d'allyle, on ne trouve, dans la cornue, qu'un dépôt considérable d'iode, avec un résidu charbonneux. La transformation en iodure d'isopropyle n'a pu s'effectuer dans ces conditions.

Après les expériences que j'ai décrites plus haut, sur les ménagements avec lesquels on doit faire agir l'acide iodhydrique pour obtenir l'iodure d'isopropyle, il est à peu près superflu de faire remarquer que la production de propylène, dans la dernière expérience, *ne peut être attribuée à l'insuffisance d'acide iodhydrique.*

En effet, plus le courant d'acide iodhydrique sera ra-

([1]) Cet accident m'est arrivé, en opérant sur 60^{cc} d'iodure d'allyle pur, peu après le commencement de l'expérience. La sortie du gaz était gênée par un peu de liquide condensé dans le tube de dégagement, et le ballon fut brisé.

pide, plus l'iodure de propylène se formera rapidement, et plus la chaleur développée dans sa formation sera capable de le décomposer brusquement en iode et propylène.

Et même cette expérience était nécessaire pour prouver péremptoirement que la formation de l'iodure de propylène précède celle de l'iodure d'isopropyle : il faut que la proportion d'iodure de propylène qui doit exister avant la naissance de l'iodure d'isopropyle soit considérable, puisque, à la fin, on ne trouve pas trace d'iodure d'isopropyle.

8. *Action d'un courant d'acide iodhydrique dans un mélange non refroidi, et même chauffé, au besoin, d'iodure d'allyle et d'iodure d'isopropyle.* — Cette action est beaucoup moins énergique que lorsque l'iodure d'allyle est pur. Cependant elle est encore très violente avec un mélange à parties à peu près égales, et, si on laisse l'iodure de propylène s'accumuler, il peut y avoir explosion à un moment donné. Pour éviter cet accident, il faut détruire l'iodure de propylène au fur et à mesure, en chauffant légèrement ; mais alors on empêche sa transformation en iodure d'isopropyle, et l'*on ne trouve plus, à la fin, que l'iodure d'isopropyle qu'il y avait au début.*

En traitant de cette manière 50^{cc} d'un mélange ayant pour densité, à 20°, 1,73, je n'ai obtenu que 17^{cc} d'iodure d'isopropyle. En refroidissant 68^{cc},5 du même mélange à — 12°, saturant d'acide iodhydrique et abandonnant vingt-quatre heures dans un matras scellé, j'ai obtenu, après lavage à la soude, 65^{cc} d'iodure d'isopropyle presque complètement exempt d'iodure de propylène.

L'avantage que l'on a à bien refroidir, en vue d'obtenir l'iodure d'isopropyle, est donc considérable.

Le dégagement de propylène, à chaud, s'effectue assez

facilement pour mettre en évidence une faible proportion d'iodure d'allyle, mélangé à de l'iodure d'isopropyle. Ainsi 65^{cc} d'iodure d'isopropyle qui, après de nombreuses rectifications, passaient entre 90°-92°, et dont la densité coïncidait très sensiblement avec celle de l'iodure pur, fournirent, par l'action, à chaud, d'un courant d'acide iodhydrique, $2^{lit},5$ de propylène [1].

Ainsi, on peut utiliser l'action d'un courant d'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle pour obtenir à volonté, soit de l'iodure d'isopropyle, soit du propylène.

On peut même réaliser de cette manière une excellente préparation du propylène, *préparation qui ne diffère pas au fond de celle qu'employait M. Berthelot, en recueillant le propylène dégagé dans l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine.* Le propylène qu'il obtenait ainsi provenait, en effet, de la décomposition brusque de l'iodure de propylène qui se forme dans l'opération.

Si donc on dispose d'une certaine quantité d'iodure d'allyle, on se procurera une source commode et abondante de propylène, en le faisant traverser par un courant régulier d'acide iodhydrique. On devra avoir soin d'offrir une large issue au dégagement gazeux. En outre, il faudra chauffer par intervalles, pour empêcher l'iodure de propylène de s'accumuler. Enfin, il sera très utile d'étendre préalablement l'iodure d'allyle d'un liquide inerte, tel que l'iodure d'isopropyle, afin de régulariser le dégagement de propylène.

9. *Action de l'acide iodhydrique aqueux sur l'iodure d'allyle.*

Expérience en espace ouvert, à chaud. — Dans une cornue reliée à un réfrigérant ascendant, j'introduis de l'acide iodhy-

---

[1] Le produit obtenu par Simpson était certainement de l'iodure d'isopropyle moins pur : il distilla une première fois de 90° à 95°, et la majeure partie repassa de 92° à 94°. (*Proceedings*, t. XII, p. 533.)

drique aqueux très concentré, et de l'iodure d'allyle (dans le rapport de 4^{mol} à 1^{mol}). Le mélange ne s'échauffe pas sensiblement. Je fais bouillir. Il se produit un dégagement assez régulier de propylène, qui va en se ralentissant, et s'arrête presque entièrement au bout de trois heures (¹). La liqueur, traitée par la soude, est réduite à un peu moins de la moitié du volume primitif de l'iodure d'allyle : elle se compose d'iodure d'isopropyle, avec un peu d'iodure de propylène.

Ainsi, malgré l'*excès initial d'acide iodhydrique* (4^{mol} *au lieu de* 2^{mol}), la quantité d'iodure d'isopropyle que je recueille, à la fin, est loin de correspondre à la totalité de l'iodure d'allyle. Il s'est formé préalablement de l'iodure de propylène, comme dans le cas d'un courant d'acide iodhydrique. Mais, ici, la décomposition de l'iodure de propylène a été considérablement ralentie, et une portion notable a pu être convertie en iodure d'isopropyle.

Expérience en vase scellé, à froid. — Les proportions ont été les mêmes que précédemment. Après une digestion de vingt-quatre heures, j'ai traité la liqueur par la soude ; j'ai obtenu un produit ayant pour densité 1,95 et dont le volume, 11^{cc}, dépassait un peu celui de l'iodure d'allyle, 10^{cc}. Ce produit, chauffé à reflux, dégagea 1100^{cc} de propylène. Le résidu, lavé à la soude, mesurait $4^{cc},5$; il distilla à 88°,5, en laissant un dépôt goudronneux et un peu d'iode. La portion stable du produit était de l'iodure d'isopropyle, mais cette portion était petite. La portion principale, l'iodure de propylène, après un contact de vingt-quatre heures avec l'acide iodhydrique, n'avait pas encore été transformée en iodure d'isopropyle.

Expérience en vase scellé, à 100°. — L'expérience a été prolongée pendant quarante-huit heures, dans les conditions précédemment indiquées. Le produit, lavé à la soude, mesurait 9^{cc}. Il distillait à 88°,5, en laissant un petit résidu, et avait pour densité 1,7. C'était de l'iodure d'isopropyle.

(¹) Erlenmeyer, en chauffant de l'iodure d'allyle avec de l'acide iodhydrique aqueux, a aussi constaté un dégagement de propylène.

Les expériences précédentes expliquent très bien ce résultat par une série de transformations et ne permettent pas de le considérer comme la conséquence directe de l'excès initial d'acide iodhydrique. En effet, en vase clos comme en vase ouvert, il se forme d'abord de l'iodure de propylène ; une partie de cet iodure subit une transformation ménagée en iodure d'isopropyle ; une autre partie éprouve un dédoublement brusque en iode et propylène ; mais, ici, le propylène reste dans l'atmosphère du matras scellé et réagit à la longue sur l'acide iodhydrique. Sur ce point, les conditions sont les mêmes que celles qu'avait réalisées M. Berthelot pour la synthèse des éthers iodhydriques à partir des carbures $C^n H^{2n}$.

En résumé, l'action de l'acide iodhydrique aqueux sur l'iodure d'allyle présente, malgré un excès initial, les mêmes phases que celle de l'acide gazeux ; mais cette action est beaucoup moins vive. On trouvera une application de cette dernière remarque, en examinant les circonstances que l'on rencontre dans le traitement de la glycérine par l'iode et le phosphore.

IV.

10. *Préparation de l'iodure d'allyle d'après les données de Saytzeff et Kannonikoff.* — Saytzeff et Kannonikoff ont indiqué des proportions qui assurent un très bon rendement en iodure d'allyle, savoir :

	Parties.
Iode	1
Glycérine	3
Phosphore	0,6

J'ai conservé ces proportions, mais en employant du phosphore rouge au lieu de phosphore blanc.

Il convient de chauffer légèrement au début et de ne mettre que peu de phosphore. La réaction, une fois commencée, continue d'elle-même avec violence : une distillation rapide s'effectue, et la masse déborderait si la première mise de phosphore était trop forte. A chaque addition de phosphore, la mousse remonte, et il est nécessaire d'épuiser, chaque fois, par la chaleur, l'action du phosphore déjà introduit, avant de procéder à une nouvelle addition.

Les produits de l'opération varient avec la manière dont elle est conduite, et il est quelquefois très utile d'en bien suivre la marche pour isoler plus parfaitement le produit principal.

Ainsi, dans une préparation, j'avais observé deux périodes : dans l'une, il passait beaucoup d'iodure d'allyle et assez peu d'eau ; dans l'autre, il passait peu d'iodure et beaucoup d'eau. L'iodure d'allyle, recueilli d'abord, était presque pur ; il distillait à 101°-102° et sa densité était 1,84 [1]. Le produit recueilli à la fin distillait à peu près à la même température, mais sa densité était 1,72 ; il contenait beaucoup d'iodure d'isopropyle.

Il y avait d'ailleurs des quantités notables d'iodure de propylène dans chacune d'elles. La première est celle qui en contient le plus. Lorsqu'on la rectifie dans un tube Le Bel à quatre boules, il passe un liquide qui se colore rapidement et il reste un résidu noir assez abondant. Si l'on maintient le feu, le ballon se remplit d'intenses vapeurs violettes, et il se produit même parfois de petites explosions : c'est le résultat de la décomposition brusque de l'iodure de propylène. On trouve à la fin, dans le ballon, un dépôt d'iode avec une matière goudronneuse.

---

(1) J'ai trouvé pour densité de l'iodure d'allyle pur : $d_{16°} = 1,835$. Pribram et Handl avaient trouvé : $d_0 = +1,843$; $d_{12°} = 1,848$; $d_{21°} = 1,829$.

Une seconde rectification donne un résidu analogue au premier, mais moindre. Dans les rectifications successives, le liquide se colore de moins en moins par la distillation et le résidu devient de plus en plus faible. Lorsque l'iodure d'allyle est complètement dépouillé de l'iodure de propylène, il distille sans résidu et peut se conserver incolore, comme l'iodure d'éthyle.

Interprétation de la formation de l'iodure de propylène et de l'iodure d'isopropyle. — Si maintenant on veut se rendre compte de la formation de l'iodure de propylène et de l'iodure d'isopropyle, on reconnaîtra qu'elle est une conséquence nécessaire de la production même de l'iodure d'allyle. En effet, la production de l'iodure d'allyle à l'aide de la glycérine entraîne la formation d'une grande quantité d'eau. MM. Berthelot et de Luca, les premiers, l'ont reconnu et y ont insisté, non pas seulement comme sur un point de théorie, mais comme sur un fait d'expérience. Ils n'ont pas conclu à l'existence de cette eau par la simple considération d'une formule ([1]); ils l'ont vue : elle distille, et ils l'ont *mesurée*.

Cette observation est capitale. L'eau formée se trouve, par rapport à l'iodure de phosphore, dans les conditions qu'on réalise tout exprès pour la préparation de l'acide iodhydrique : elle détermine la formation d'une certaine quantité d'acide iodhydrique, et cet acide, en se fixant sur l'iodure d'allyle, fournit de l'iodure de propylène. L'iodure de propylène, à son tour, se décompose, *en partie*, brusquement avec dégagement de propylène ; distille, *en partie*, sans altération, avec les vapeurs étrangères qui l'entraînent et se transforme, *en partie*, en iodure d'isopropyle.

([1]) Il s'agit ici de l'eau qui n'est pas retenue par les oxacides du phosphore.

Ici encore, on trouve une observation capitale de MM. Berthelot et de Luca. Ils avaient remarqué que le traitement de la glycérine par l'iodure de phosphore donne lieu à un dégagement de propylène : la proportion de propylène augmente avec celle de l'iodure de phosphore, et quand la proportion de propylène augmente, il « se forme une matière noire dans la cornue ». Tous ces faits témoignent de l'existence et des propriétés de l'iodure de propylène : la clef des métamorphoses successives de l'iodure d'allyle était là.

Préparation de l'iodure d'allyle d'après les données de M. Béhal. -- M. Béhal a indiqué, pour la préparation de l'iodure d'allyle, les nombres suivants [1] :

Glycérine du commerce......	2000^{gr}
Iode.........................	500
Phosphore rouge............	200

La proportion de glycérine est plus forte que celle qu'employaient Saytzeff et Kannonikoff (4 parties au lieu de 3 pour 1 d'iode). En outre, le phosphore était introduit en une fois et l'iode peu à peu. Il y avait donc encore moins de chances, dans le procédé de M. Béhal que dans celui de Saytzeff et Kannonikoff, de rencontrer de l'iodure d'isopropyle et de l'iodure de propylène.

D'ailleurs, M. Béhal avait observé la formation d'une quantité considérable d'alcool allylique. Pour toutes ces raisons, je mis un soin particulier à reconnaître s'il n'y avait pas néanmoins formation d'iodure de propylène. Il s'en forme effectivement une quantité notable, et, en opérant sur 1000^{gr} de glycérine, j'en obtins assez pour le

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 13 mai 1887, p. 875.

reconnaître à son caractère le plus démonstratif, c'est-à-dire à sa décomposition explosive. J'avais distillé le produit brut de la préparation (sans cohober) dans un tube Le Bel à quatre boules, de manière à accumuler l'iodure de propylène dans le résidu. J'introduisis ce résidu dans une petite cornue et j'essayai de distiller. Vers 105°, le liquide fut transporté tout d'un coup dans le récipient : il y avait eu dégagement subit de propylène et dépôt d'iode. C'était, en petit, la décomposition explosive que j'avais d'abord observée en grand.

Préparation de l'iodure d'isopropyle, d'après les données de Markownikoff. — Markownikoff employait, pour préparer l'iodure d'isopropyle, les proportions suivantes :

Iode..................	300gr
Glycérine ($d = 1,25$)....	200gr
Eau....................	volume de la glycérine
Phosphore.............	55gr

Dans ces conditions, j'ai obtenu un produit qui, lavé directement à la soude, sans être cohobé, avait pour volume 135cc, et pour densité, à 20°, 1,725. Ce produit était riche en iodure d'isopropyle.

En ajoutant 10 pour 100 d'eau seulement à la glycérine, j'ai obtenu, comme je l'indiquais au début de cette étude, 127cc d'un produit riche en iodure de propylène.

On se ferait certainement illusion en n'attribuant la différence de ces résultats qu'à une cause purement chimique : la véritable cause est *physico-chimique*.

En effet, la dose de 10 pour 100 d'eau, jointe à l'eau libre qui se forme dans la réaction, est plus que suffisante pour produire la quantité d'acide iodhydrique numériquement nécessaire à la transformation de l'iodure d'allyle en iodure d'isopropyle. Mais, suivant la concentration ou la dilution du système, la réaction est violente ou calme.

En employant peu d'eau, la réaction est très violente, même avec le phosphore rouge (¹); la distillation se fait très rapidement et presque entièrement d'elle-même, et l'iodure de propylène est entraîné en grande partie en échappant à la transformation. En se servant, au contraire, de beaucoup d'eau, comme faisait Markownikoff, la réaction est relativement calme et il est nécessaire de chauffer pour produire la distillation.

Dans le premier cas, l'iodure de propylène est accompagné de beaucoup d'acide iodhydrique qui n'a pu réagir; dans le second cas, il ne passe que peu d'acide iodhydrique, parce que la majeure partie a eu le temps de produire son effet utile.

Pour achever la transformation du produit en iodure d'isopropyle pur, Markownikoff le cohobait et le saturait ensuite d'acide iodhydrique qu'il laissait en digestion pendant vingt-quatre heures. Je recommanderai de ne pas cohober, afin de ne pas détruire, par la chaleur, la majeure partie de l'iodure de propylène qui existe dans le mélange. On devra même, lorsque la proportion d'iodure d'allyle ou d'iodure de propylène est assez forte, refroidir énergiquement, afin d'éviter un dégagement brusque de propylène. Il faut, de plus, maintenir l'acide iodhydrique en grand excès pour assurer la transformation des dernières portions d'iodure de propylène.

L'iodure de propylène a une odeur plus irritante que celle de l'iodure d'allyle, et on la perçoit, à la longue, dans les mélanges.

L'iodure d'isopropyle, complètement dépouillé d'iodure

(¹) On a signalé, sans en connaître exactement la cause, les explosions qui se produisent en traitant la glycérine par l'iode et le phosphore blanc : la cornue est quelquefois brisée. C'est après un accident de ce genre que je me suis servi de phosphore rouge. L'explosion est due à la décomposition brusque de l'iodure de propylène.

de propylène, a une odeur exclusivement éthérée, très analogue à celle de l'iodure d'éthyle; il distille incolore et se conserve incolore, comme l'iodure d'éthyle.

CONCLUSION.

Il serait aisé de multiplier les conséquences de cette étude, en appliquant les résultats particuliers aux différentes circonstances que l'on a intérêt à considérer dans la préparation des iodures d'allyle et d'isopropyle et dans les opérations consécutives. Mais toutes ces conséquences se déduisent immédiatement de la connaissance des propriétés de l'iodure de propylène. Il suffit donc de se souvenir que l'iodure de propylène se forme par l'union de l'acide iodhydrique à l'iodure d'allyle; que sa décomposition brusque donne lieu à un dégagement de propylène, et que sa décomposition ménagée, en présence de l'acide iodhydrique, fournit de l'iodure d'isopropyle.

Je tiens à honneur, en terminant, de rappeler que MM. Berthelot et de Luca avaient signalé, dès 1854, dans leur mémorable travail sur le traitement de la glycérine par l'iodure de phosphore, deux faits d'expérience très importants : la production d'une grande quantité d'eau et le dégagement de propylène.

Avec ces deux observations fondamentales, il était facile de reconnaître le peu de justesse des vues théoriques émises plus tard sur la formation de l'iodure d'isopropyle, et il y avait peu de chose à faire pour pénétrer le mécanisme des transformations de l'iodure d'allyle.

PRÉPARATION DES ISOPOLYBUTYLÈNES AU MOYEN DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE CHAUFFÉ AVEC DU CHLORURE DE ZINC, EN PRESENCE D'UNE PETITE DOSE DE CHLORURE D'ISOBUTYLE;

Par MM. H. MALBOT et L. GENTIL.

DIVISION DU SUJET.

Nous diviserons notre travail en deux Parties :

I. Dans la première Partie, nous étudierons la transformation de l'alcool isobutylique, au moyen du chlorure de zinc employé seul ou avec le concours d'un courant d'acide chlorhydrique ou d'une certaine dose de chlorure d'isobutyle préparé d'avance.

Nous reconnaîtrons ainsi l'activité singulière du chlorure d'isobutyle, activité qui détermine la transformation soudaine et explosive de l'alcool isobutylique en carbures.

Nous fixerons ensuite les conditions les plus favorables à la préparation rapide, et sur une grande échelle, des isopolybutylènes.

II. Dans la deuxième Partie, nous étudierons spécialement les propriétés de l'isodibutylène et de l'isotributylène, en opérant sur deux échantillons d'un demi-litre, amenés à l'état de pureté parfaite.

Nous reconnaîtrons ainsi que les isopolybutylènes, au lieu de donner, avec le brome ou le chlore, les analogues de l'huile des Hollandais, fournissent immédiatement, même dans une obscurité absolue et au-dessous de 0°, des dérivés de substitution.

Ces phénomènes, qui peuvent paraître en désaccord avec ce que nous savons sur les *oléfines*, tombent sous une loi plus générale, celle du *temps*, qui régit toute la Chimie organique, comme l'a si bien montré M. Berthelot.

Enfin l'un de nous, en déterminant les chaleurs de for-

mation des polybutylènes et les comparant à celles des polyamylènes, y trouvera la raison des différences que présente la transformation de ces alcools en carbures.

PREMIÈRE PARTIE.

Transformation de l'alcool isobutylique chauffé avec du chlorure de zinc et traversé par un courant d'acide chlorhydrique.

L'un des procédés qui se trouvent fortement recommandés pour la préparation des chlorures de méthyle et d'éthyle consiste à distiller, sur du chlorure de zinc, l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique, traversés par un courant d'acide chlorhydrique.

Notre intention première était de rechercher si ce procédé était applicable dans la série isobutylique.

Nous reconnûmes immédiatement qu'il n'en était rien : il ne se forme que peu de chlorure butylique; mais, en revanche, on obtient des polybutylènes, en grande quantité, et jusqu'à un ordre très élevé.

Dans le but de favoriser le succès de notre tentative et de nous opposer, dans la mesure du possible, au développement des polybutylènes, dont nous prévoyions la formation, au moins à titre secondaire, nous avions saturé d'avance l'alcool isobutylique d'acide chlorhydrique, et nous nous étions servis de chlorure de zinc hydraté.

Malgré ces précautions, la réaction dévie bientôt de la direction projetée, pour conduire rapidement à la formation des polybutylènes. Elle revêt même alors un caractère explosif. Voici dans quelles conditions ce caractère est le plus net.

480^{cc} d'alcool isobutylique saturé d'acide chlorhydrique [1] sont chauffés avec 250^{gr} de chlorure de zinc

[1] Ce volume d'alcool saturé renferme 400^{cc} d'alcool isobutylique pur, l'augmentation due à la saturation étant de 0,20. On peut d'ailleurs

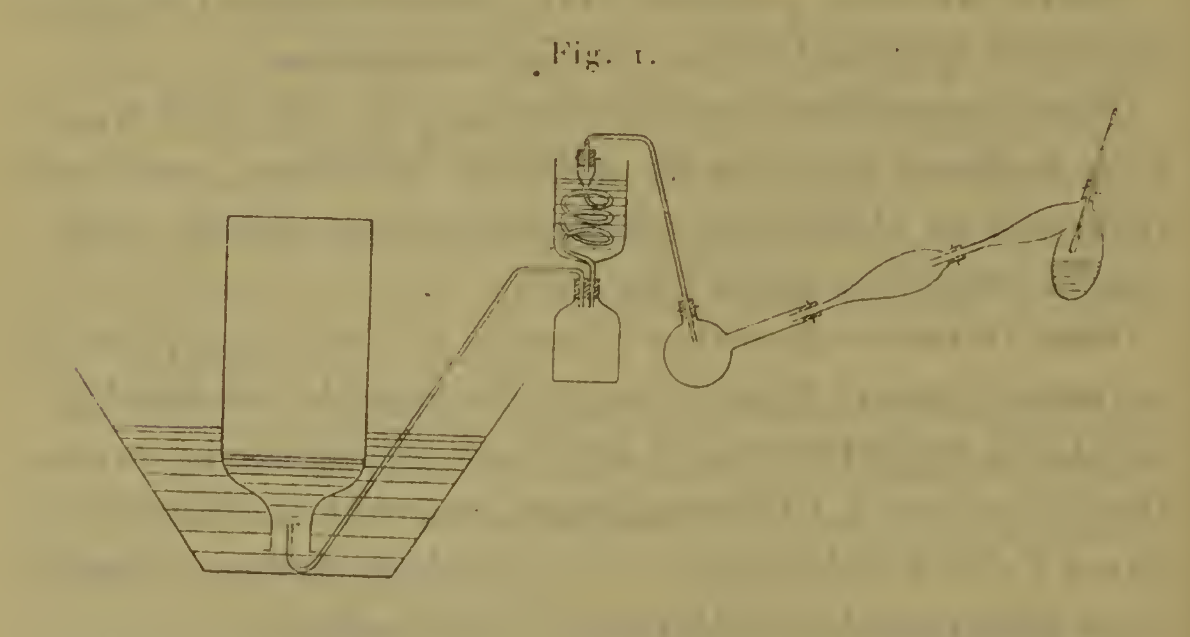
dans un appareil distillatoire ordinaire (cornue, allonge et ballon).

L'excès d'acide chlorhydrique s'échappe d'abord et la température monte lentement. Le chlorure de zinc commence à se dissoudre, et quelques bulles de carbures gazeux se dégagent.

Quand l'excès d'acide chlorhydrique paraît chassé, on fait passer, au sein du liquide, un courant d'acide chlorhydrique.

La température s'élève de plus en plus, et le chlorure de zinc se dissout rapidement. Au moment où la dissolution s'achève, la masse est intimement mélangée par une forte ébullition; une mousse épaisse s'élève et un gaz se dégage avec impétuosité. Si l'on retire le feu, il arrive

Fig. 1.



quelquefois que la réaction se modère; mais, en réchauffant de nouveau, le dégagement gazeux reprend avec une nouvelle violence, pour persister quand on enlève le feu, et même pour devenir plus impétueux.

C'est la phase explosive. Sa durée est de quelques minutes. Le dégagement gazeux passe par un violent maximum et

---

opérer sur 400^{cc} d'alcool isobutylique pur, car la saturation préalable n'a pas d'influence sur la marche de la réaction, ainsi que nous le montrerons plus loin.

s'arrête brusquement. Le volume du gaz recueilli est de 5^{lit} à 6^{lit}.

Le gaz ainsi chassé entraîne une quantité considérable de liquide avec lui.

Aussi, pour recueillir ce liquide, est-il nécessaire de relier à un serpentin le ballon-récipient de l'appareil distillatoire, et même, pour éviter une obstruction passagère qui pourrait amener la rupture de l'appareil, il faut établir la communication avec la partie supérieure du serpentin.

L'extrémité inférieure du serpentin plonge dans un flacon d'un demi-litre, dont le bouchon porte un tube abducteur conduisant le gaz dans un flacon de 6^{lit}.

Une portion du liquide arrive avec le gaz dans ce dernier flacon.

Examen des produits distillés dans la première partie de l'opération (70°-120°). — Dans cette première partie de l'opération, la température des vapeurs qui distillent s'est élevée de 70° à 120°.

Le liquide recueilli dans le ballon se composait de deux couches : la supérieure, de 67^{cc}, était à peu près neutre; l'inférieure, de 17^{cc}, était fortement acide.

Cette seconde couche a donné, au titrage :

$$1^{cc} = 0^{gr},26 \text{ d'acide sulfurique.}$$

Cette teneur en acide chlorhydrique était suffisante pour entraîner en solution de l'alcool isobutylique.

En effet, en ajoutant de l'eau, il apparut une couche surnageante de 6^{cc} ayant nettement l'odeur de l'alcool isobutylique. En réunissant des couches analogues obtenues dans des opérations semblables, nous obtînmes 60^{cc} d'un liquide dont il nous fut facile d'isoler l'alcool isobutylique, à l'aide d'un procédé très commode, constamment employé par l'un de nous dans ses recherches sur les amines et sur les éthers simples.

Ce procédé est fondé sur la grande solubilité de certains

alcools dans l'acide chlorhydrique très concentré, et sur l'insolubilité, dans le même véhicule, des éthers simples ou des carbures fournis par ces alcools.

Les 60^{cc} du liquide étudié par nous, étant lavés avec un égal volume d'acide chlorhydrique fort, nous ont donné une petite couche surnageante, constituée par du chlorure butylique. La couche inférieure, reprise par l'eau et additionnée de potasse, nous a fourni une couche surnageante d'alcool butylique, facile à caractériser à la distillation.

En résumé, la couche inférieure (17^{cc}) recueillie dans la première partie de l'opération que nous étudions présentement se composait d'eau, d'acide chlorhydrique, d'alcool butylique et de chlorure de butyle.

La couche supérieure (67^{cc}) recueillie en même temps, et qui était sensiblement neutre, était presque entièrement exempte d'alcool butylique : lavée avec son volume d'acide chlorhydrique fort, elle abandonna moins de 1^{cc} à ce dissolvant. Soumise à la distillation, elle fournit, de 52° à 68°, un mélange de chlorures butyliques primaire et tertiaire, et, vers 70°, une portion riche en chlorure primaire. Le résidu contenait peu de produits chlorurés et absorbait le brome avec avidité; il était formé de polybutylènes, principalement de dibutylène.

Le liquide le plus volatil, entraîné par le dégagement gazeux au delà du ballon, contenait une forte proportion de chlorure du triméthylcarbinol; son volume était de 25^{cc}.

Deuxième partie de l'opération. Examen des produits distillant de 120° à 150°. — La phase explosive une fois terminée, la mousse tombe dans la cornue, et l'on voit nettement deux couches, dont la première a une coloration rouge fugace, qui passe bientôt au violet.

La température des vapeurs qui distillent s'élève de 120° à 150°. Le liquide recueilli forme deux couches : la supérieure, de 88^{cc}, ambrée et neutre ; l'inférieure, de 29^{cc},

très acide et colorée en rouge ou en rose d'une nuance très délicate.

Au titrage, cette dernière couche donne

$$1^{cc} = 0^{gr},50 \text{ d'acide sulfurique.}$$

Elle est presque entièrement constituée par de l'eau saturée d'acide chlorhydrique.

La couche supérieure, lavée avec son volume d'acide chlorhydrique fort, ne diminue pas; elle est donc exempte d'alcool isobutylique. D'ailleurs, elle contient peu de produits chlorurés; elle est constituée principalement par des polybutylènes libres.

Troisième partie de l'opération. Examen des produits distillant de 150° à 170°. — En continuant à chauffer la cornue, la température s'élève de 150° à 170°, et la distillation devient de plus en plus lente et pénible; en outre, il se produit des soubresauts violents dus aux gouttelettes d'eau qui retombent dans la cornue et qui se volatilisent instantanément au contact du liquide très chaud qui refuse de distiller. Le moment est venu d'arrêter l'opération.

Le produit recueilli se compose d'une couche surnageante de 32^{cc}, ambrée et neutre, et d'une couche inférieure de 58^{cc} rouge et très acide. Au titrage, cette dernière couche donne

$$1^{cc} = 0^{gr},52 \text{ d'acide sulfurique;}$$

elle est constituée par de l'eau saturée d'acide chlorhydrique.

La couche surnageante est formée par des polybutylènes contenant très peu de produits chlorurés.

Le contenu de la cornue, abandonné au refroidissement, forme deux couches : l'une de chlorure de zinc hydraté qui cristallise, et l'autre, liquide, que l'on décante. Cette dernière couche, ambrée et neutre, est exempte de chlore. Elle est formée de polybutylènes libres. Son volume est de 55^{cc}.

Vue d'ensemble sur la marche de l'opération. — En résumé, il se fait, au début de l'opération, un dégagement gazeux très vif, qui entraîne, en abondance, des chlorures butyliques primaire et tertiaire, de l'alcool butylique et de l'eau.

Il distille ensuite plus lentement des polybutylènes et de l'eau.

Les polybutylènes forment une couche surnageante, ambrée et neutre; l'eau, une couche inférieure, rouge et acide.

La couche aqueuse, d'abord très petite, empiète sur l'autre, dans le cours de la distillation, et devient la plus grande à la fin.

Les produits chlorurés, qui dominaient dans les portions de tête, diminuent à mesure que la température de la distillation s'élève.

L'affinité des polybutylènes pour l'acide chlorhydrique varie en sens inverse de leur degré de condensation.

C'est pourquoi l'acide chlorhydrique, demeuré sans emploi chimique, à la fin de l'opération, s'accumule dans l'eau qui distille.

Étude des produits gazeux de la réaction. — Parmi les produits gazeux, il se trouve, comme on devait s'y attendre, du butylène; mais il existe une proportion très notable de butane. Les deux carbures peuvent être séparés très facilement par un traitement au brome, à la lumière diffuse.

Le butylène se combine immédiatement au brome, en donnant le bromure $C^4H^8Br^2$. Ce bromure, en restant en présence d'un excès de brome pendant quelques heures, n'est nullement altéré. C'est là le caractère des *oléfines*, et c'est en quoi le butylène diffère des polybutylènes que nous étudierons plus loin. Ceux-ci, en effet, même dans l'obscurité et au-dessous de 0^0, fournissent avec le chlore ou le brome des dérivés de substitution.

Le butane, maintenu avec le brome, dans l'obscurité, pendant plusieurs jours, ne donne aucune réaction; à la lumière diffuse, il réagit lentement; au soleil, rapidement.

En opérant dans des flacons de 5^{lit} exposés aux rayons solaires, on constate, lorsque ces flacons sont bien échauffés, que les vapeurs de brome, formées par agitation dans l'un, disparaissent pendant qu'on agite l'autre.

Le produit qu'on obtient ainsi a une composition nécessairement variable avec l'intensité de la lumière solaire et la durée de son action. Néanmoins, cette composition est très voisine de celle du bromure de butylène. Le butane étudié ici se condense d'ailleurs dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, en donnant un liquide très mobile. C'est du triméthylméthane.

Analyse des produits de queue. — On a vu que les produits les plus élevés qui résultent de la transformation de l'alcool isobutylique refusent de passer à la distillation et forment, dans la cornue, une couche surnageante, que l'on décante, quand elle est refroidie. Ces produits renferment une proportion de chlore beaucoup trop petite pour influer sur le dosage du carbone et de l'hydrogène.

A l'analyse, $0^{gr},230$ ont fourni $0^{gr},720$ d'acide carbonique et $0^{gr},294$ d'eau, ce qui correspond exactement à la composition $C^n H^{2n}$:

	Théorie.	Expérience.
C^n	85,71	85,36
H^{2n}	14,29	14,23
	100,00	99,59

Les portions de queue se composent donc de carbures $C^n H^{2n}$, à l'exclusion de tout composé chloré ou oxygéné. L'étude ultérieure montrera, du reste, que ces carbures sont des polybutylènes, et elle en fera connaître le degré de condensation.

Étude des produits recueillis dans la distillation. — Les produits recueillis dans la distillation renfermaient tous, plus ou moins, des corps chlorurés. Ces produits sont très difficiles à rectifier, et si l'on suppose que les corps chlorurés qu'ils renferment ne soient autre chose que des chlorhydrates de polybutylènes, on pénétrera bien vite la cause qui complique le travail de la séparation. En effet, la combinaison d'un polybutylène donné à l'acide chlorhydrique élève le point d'ébullition, de sorte que les vapeurs du chlorhydrate de ce carbure passent aisément avec celles du carbure libre immédiatement supérieur.

Nous avons donc voulu éliminer l'acide chlorhydrique, pour n'avoir à séparer que les carbures libres.

Nous avons, à cet effet, essayé l'emploi de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de mercure secs.

Emploi de l'oxyde d'argent. — Parmi les produits que nous avions obtenus, nous avions isolé par des distillations répétées, dans un tube Le Bel, une portion passant à 145°-154°, qui contenait une quantité notable de chlore. Comme le chlorhydrate de butylène (ou chlorure de butyle) distille à 68°, l'existence du chlore n'était pas imputable à la présence de cet éther, mais à celle d'un autre chlorhydrate. D'ailleurs, le tributylène, bouillant à 178°, et le dibutylène à 110°, le chlorhydrate soupçonné devait être celui de dibutylène, de sorte que le mélange était composé de dibutylène et de son chlorhydrate. Le traitement par l'oxyde d'argent devait donc fournir du dibutylène pur ou presque pur.

Un dosage préalable du chlore indiqua la proportion d'oxyde d'argent à employer.

$0^{gr},211$ de la matière, chauffés en tube scellé, à 180°, avec un excès d'azotate d'argent et d'acide azotique fournirent $0^{gr},096$ de chlorure d'argent, qui correspondaient à $0^{gr},072$ d'oxyde d'argent. D'ailleurs, la matière ayant

pour densité 0,8, la quantité d'oxyde d'argent demandée pour 1^{cc} était $0^{gr},273$.

Nous employâmes une quantité sensiblement double, soit $0^{gr},5$.

La matière, introduite avec l'oxyde d'argent dans un tube scellé, fut chauffée, pendant une journée, à 100°. Il se forma un peu de chlorure d'argent, mais la majeure partie de l'oxyde d'argent resta inaltérée. La température fut alors portée à 140°-150° ; le chlorure d'argent augmenta considérablement, et il se forma de l'eau, conséquence nécessaire de la réaction :

$$2 C^8 H^{16} H Cl + Ag^2 O = 2 C^8 H^{16} + 2 Ag Cl + H^2 O.$$

La couche surnageante était constituée par le carbure presque entièrement dépouillé d'acide chlorhydrique. L'oxyde et le chlorure d'argent étaient d'ailleurs imprégnés de carbure, qu'on sépara, en couche surnageante, par ébullition avec de l'eau, et qui fut réuni à la portion principale. Le tout, soumis à la distillation, passa presque entièrement de 115° à 125°. La portion distillée repassa ensuite de 115° à 117°, en laissant un résidu absolument incolore.

Il nous a été possible, dans la suite, d'établir que cette portion était du dibutylène presque pur, de sorte que l'oxyde d'argent peut servir, à la rigueur, pour débarrasser le dibutylène de l'acide chlorhydrique auquel il se trouve, en partie, combiné. Mais, pour le point de départ d'une étude complète sur le dibutylène, il était nécessaire de se le procurer dans un état de pureté plus parfaite. Ce résultat ne pouvait être obtenu qu'en préparant de grandes quantités de dibutylène et en les distillant dans un appareil rectificateur puissant.

Nous démontrerons, en effet, dans la suite de ce Mémoire, que le di- et le tributylèue parfaitement purs ont la propriété de donner, avec le chlore ou le brome, dans

une obscurité parfaite et au-dessous de 0°, des produits de substitution. De là une impossibilité absolue à caractériser l'un ou l'autre de ces corps, en essayant de former les chlorures ou les bromures d'addition.

Le liquide étudié plus haut, qui distillait à 115°-117°, étant additionné de brome avec précaution, nous constatâmes que chaque goutte produisait un sifflement, comme il s'en produit avec le caprylène, isomère du dibutylène.

Mais, tandis que le caprylène, traité de cette manière, a fourni à l'un de nous [1] du bromure de caprylène parfaitement pur, le nouveau corps nous donna un composé plus bromé, et ce composé était apte à se combiner, à la longue, avec de nouvelles doses de brome, qu'on ajoutait successivement.

D'ailleurs, ces composés bromés étaient très altérables à la distillation, et nous ne pouvions songer à isoler un produit pur, par voie de fractionnement.

Nous nous trouvions en présence de corps ayant une activité singulière à l'égard des halogènes, activité qui donnait sans doute un grand intérêt à leur étude; mais qui, en même temps, en compliquait les difficultés.

La première condition que nous avions à remplir, pour assurer le succès de nos recherches, était de nous procurer ces corps en grande quantité. Nous avons voulu, dans ce but, reconnaître si l'oxyde de mercure ne pouvait pas être employé sur une grande échelle, pour éliminer l'acide chlorhydrique qui était combiné à une partie des carbures.

Emploi de l'oxyde de mercure. — Les mélanges de carbures et de leurs chlorhydrates furent chauffés, en tubes scellés, avec un excès d'oxyde de mercure. On re-

---

(1) MALBOT, *Mémoire sur une nouvelle théorie générale de la préparation des monammoniums : caprylamines* (*Annales de Chimie et de Physique*; 1888).

connaît bien vite que l'oxyde de mercure est moins efficace que l'oxyde d'argent.

Après avoir maintenu la température à 145° pendant douze heures, l'oxyde de mercure était encore à peu près intact. En portant la température à 170°-175°, l'oxyde de mercure donna du chlorure blanc et un corps noir. Une petite couche d'eau se déposa au fond des tubes. Cependant la réaction était loin d'être complète, car l'huile surnageante précipitait abondamment par l'azotate d'argent additionné d'acide azotique.

Sous ce rapport, l'emploi de l'oxyde de mercure était donc défectueux.

Mais il présentait un inconvénient beaucoup plus grave, c'est que la composition des carbures se trouvait modifiée pendant le traitement. Le liquide expérimenté, qui, au début, distillait de 120° à 170°, distillait à la fin, pour une bonne partie, au-dessus de 170° : il y avait eu condensation moléculaire.

Pour constater ces phénomènes de condensation, à partir d'un terme bien défini, nous avons traité par l'oxyde de mercure le chlorhydrate de butylène (ou chlorure de butyle) bien pur, distillant à 68°.

Après avoir chauffé à 150°, il restait encore beaucoup d'oxyde de mercure rouge. La température étant portée à 170°-175°, la masse rouge devint blanche et noire. Le liquide recueilli précipitait abondamment par l'azotate d'argent additionné d'acide azotique. Soumis à la distillation, il passa de 60° à 180° : la moitié se composait de di- et tributylène.

On ne peut donc employer l'oxyde de mercure pour éliminer l'acide chlorhydrique combiné aux polybutylènes, sans élever le degré de condensation de ces carbures.

L'emploi de l'oxyde d'argent lui-même n'est pas sans inconvénient. Il en faut un grand excès et il est nécessaire de porter la température vers 160°. Il se développe

alors des gaz, et il est difficile d'empêcher la rupture des tubes.

Il était donc à désirer qu'il fût possible de produire directement les polybutylènes à très peu près exempts de leurs chlorhydrates.

C'est le résultat auquel nous fûmes conduits très simplement dans la suite de nos recherches; dès lors, il nous était possible, en opérant sur une grande échelle, d'isoler les carbures libres.

Après avoir reconnu qu'il était impossible d'utiliser l'action du chlorure de zinc pour la préparation du chlorure de butyle, l'emploi d'un courant d'acide chlorhydrique ne présentait plus pour nous de raison d'être.

Nous ne devions plus avoir en vue la préparation du chlorure de butyle, mais bien celle des polybutylènes. D'ailleurs, nos recherches précédentes nous ont fait voir que les termes de la série des polybutylènes sont très nombreux, et que, dans les traitements qu'ils subissent, on peut passer de l'un à l'autre. Nous pouvions donc nous demander s'il ne serait pas possible d'obtenir les premiers termes de préférence aux autres, en saisissant la phase dans laquelle ils se forment et devançant celle où prennent naissance les termes plus élevés.

Nous avons donc essayé de saisir les transformations au passage, en faisant arriver l'alcool isobutylique, en filet continu, sur du chlorure de zinc. Voici les détails d'une expérience.

Action du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique arrivant en filet continu. — Le chlorure de zinc était introduit dans une cornue, reliée, comme d'ordinaire, à une allonge et un ballon. Pour 200^{gr} de chlorure de zinc on avait mis 30^{cc} d'eau et 50^{cc} d'alcool isobutylique, et l'on avait chauffé pour produire la distillation. On avait ensuite fait arriver, en filet continu, 450^{cc} d'alcool isobutylique.

Le produit distillé, recueilli dans le ballon, formait un liquide homogène, ayant l'odeur de l'alcool butylique et celle des butylènes. C'est ici que le procédé de diagnose décrit plus haut nous fut très utile. Une prise d'essai de 1^{cc}, lavée avec 1^{cc} d'acide chlorhydrique fort, dans une éprouvette graduée très étroite, fut réduite à $0^{cc},3$. Cela nous montrait qu'il restait encore les 0,7 de l'alcool isobutylique non transformés.

Le tout fut reversé sur le chlorure de zinc, en filet continu, et soumis à une nouvelle distillation.

Cette fois, il apparut deux couches dans le ballon ; l'inférieure était aqueuse, la supérieure était un mélange complexe d'alcool et de carbures. Une prise d'essai de 1^{cc}, lavée comme précédemment avec 1^{cc} d'acide chlorhydrique fort, fut réduite à $0^{cc},6$. Il y avait donc $\frac{4}{10}$ d'alcool isobutylique non transformés.

Cependant la condensation des polybutylènes était parvenue bien au delà des premiers termes de la série.

A de certains moments, en effet, il était nécessaire d'arrêter l'affusion d'alcool, parce qu'il se trouvait dans la cornue une couche surnageante qui refusait de distiller et qui produisait avec les liquides plus volatils, notamment avec l'eau, des soubresauts violents. Il y avait d'ailleurs intérêt à décanter cette couche, afin d'arrêter la polymérisation.

L'alcool isobutylique ayant entièrement passé pour la seconde fois sur le chlorure de zinc, la couche surnageante recueillie dans le ballon fut versée, en filet continu, comme précédemment, sur le chlorure de zinc.

La réaction s'accentua beaucoup dans cette troisième distillation : le liquide qui distillait forma deux couches, dont l'inférieure, qui était aqueuse, avait beaucoup augmenté aux dépens de la supérieure.

C'était la conséquence de la transformation de l'alcool en carbures. Pendant cette troisième période, il fallut

interrompre la distillation fréquemment, à cause de la formation des polybutylènes élevés, qui restaient dans la cornue et occasionnaient des soubresauts.

La couche surnageante recueillie dans le ballon était de 262^{cc}. Lavée avec son volume d'acide chlorhydrique fort, elle fut réduite à 210^{cc}. Les 50^{cc} qui avaient été dissous dans l'acide chlorhydrique étaient de l'alcool isobutylique. L'ensemble des couches de carbures qui avaient été décantées de la cornue était de 70^{cc}. C'était à peu près le volume de la couche finale, obtenue en opérant avec un courant d'acide chlorhydrique.

Il n'est donc pas possible d'arrêter en chemin la condensation des polybutylènes.

Dès que l'un prend naissance, les autres apparaissent en même temps. Au début, alors que presque tout l'alcool est à son état primitif, le dibutylène est accompagné des polybutylènes supérieurs. Le passage d'un terme à l'autre de ces carbures se fait dans un temps beaucoup plus court que le passage de l'alcool au premier terme. Mais si ces carbures se font tous à la fois, ils ne se font pas ici d'un seul coup. Leur formation correspond à des périodes agitées, séparées par des intervalles calmes. Il se produit des phases explosives intermittentes, images réduites de la grande phase explosive observée au début de nos recherches.

Dans une autre expérience, nous avons employé 400^{gr} de chlorure de zinc additionnés de 40^{cc} d'eau, et nous avons ajouté, d'un seul coup, 400^{cc} d'alcool isobutylique. Il a fallu trois distillations, comme précédemment, pour transformer la majeure partie de l'alcool en carbures. Nous avons d'ailleurs observé les mêmes circonstances générales et, en particulier, les phases explosives intermittentes. L'ensemble des couches surnageantes, formées dans la cornue et décantées à part, s'est élevé à 100^{cc} : la condensation des carbures était donc ici plus considérable.

Les expériences que nous venons de décrire sont longues

et très pénibles, sans permettre d'entraver la condensation moléculaire des polybutylènes. Dès lors, nous avons laissé la polymérisation s'effectuer librement, en opérant à reflux.

Action du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique chauffé à reflux. — Dans une cornue reliée à un réfrigérant ascendant, on introduit 200gr de chlorure de zinc et 200cc d'alcool isobutylique. Il se produit un dégagement gazeux lent et assez régulier. Le chlorure de zinc se dissout et la température de la solution reste à peu près fixe, vers 150°. La température de la vapeur, un peu au-dessus du liquide, oscille autour de 120°. Il se forme une couche surnageante, limpide et très mobile, qui augmente peu à peu. Au bout de quatorze heures, le volume de gaz dégagé est de 6lit, et la couche surnageante formée dans la cornue est de 31cc. Cette couche, décantée et soumise à la distillation, passe, pour la moitié de 90° à 220°; le reste est formé de polybutylènes d'ordre élevé.

Cependant il reste encore beaucoup d'alcool isobutylique non transformé. En effet, si l'on distille le contenu de la cornue, on obtient une couche aqueuse et une couche surnageante de 75cc. Celle-ci, lavée avec son volume d'acide chlorhydrique fort, donne une couche surnageante de 25cc, constituée par des carbures; les 50cc qui ont été dissous étaient de l'alcool isobutylique.

Des causes qui influent sur la vitesse de transformation de l'alcool isobutylique en carbures. — La lenteur de toutes les opérations effectuées en présence du chlorure de zinc seul contraste étrangement avec la rapidité des transformations accomplies en présence de l'acide chlorhydrique.

D'une part, après quatorze heures de durée, la transformation de l'alcool isobutylique est loin d'être achevée; d'autre part, quelques minutes à peine séparent la fin du commencement.

Même en doublant la proportion de chlorure de zinc, la réaction reste lente, tant que le chlorure de zinc est seul en présence de l'alcool isobutylique.

L'acide chlorhydrique a donc un rôle actif. Mais comment ce rôle s'accomplit-il?

L'un de nous avait observé que, dans certaines conditions qu'il avait spécialement étudiées, les éthers chlorhydriques peuvent se former en abondance en quelques minutes (¹).

Y avait-il ici une de ces éthérifications rapides qu'il avait rencontrées ailleurs, et cette éthérification apportait-elle le concours d'une énergie auxiliaire à la transformation soudaine de l'alcool en carbures? Et s'il en était ainsi, la rapidité des réactions n'était-elle pas due à la précaution que nous avions prise de saturer à l'avance l'alcool isobutylique d'acide chlorhydrique?

Nous reconnûmes bien vite que cette précaution n'avait pas la valeur que nous lui supposions.

En effet, en prenant de l'alcool isobutylique pur et faisant arriver le courant d'acide chlorhydrique pendant qu'on le chauffait avec du chlorure de zinc, le dégagement gazeux se déclara avec violence, au moment où la dissolution du chlorure de zinc s'achevait. Ce dégagement persista en l'absence du feu, passa par un maximum et s'arrêta brusquement. C'était la phase explosive dans toute sa netteté.

D'après la disposition même de cette expérience, il n'était pas possible d'attribuer une influence notable au phénomène auxiliaire d'éthérification, car il n'était passé que peu d'acide chlorhydrique et il n'avait pu se former que fort peu de chlorure de butyle.

(¹) H. MALBOT, *Préparation des éthers chlorhydriques à l'aide des alcools saturés d'acide chlorhydrique et chauffés en vase clos, avec une forte dose d'acide chlorhydrique très concentré* (*Comptes rendus*, 8 avril 1889).

Nous fîmes alors une hypothèse qui paraîtra peut-être audacieuse, mais c'était la seule qui restait à faire dans la voie où nous étions engagés.

La phase explosive n'étant pas due à l'acte même de l'éthérification, ne serait-elle pas le résultat de l'activité propre de l'éther formé?

Une expérience directe permettait de résoudre la question : il s'agissait de déterminer la proportion de chlorure butylique qui pouvait se former dans les conditions où nous nous étions placés, et d'introduire une égale proportion de chlorure de butyle, préparé d'avance, dans un système alcool butylique et chlorure de zinc.

Les recherches que nous fîmes dans ce sens eurent un plein succès.

Nous prîmes 200^{cc} d'alcool isobutylique saturé d'acide chlorhydrique et nous les distillâmes, en y faisant passer un courant d'acide chlorhydrique. Le produit recueilli était un mélange homogène d'alcool isobutylique, de chlorure d'isobutyle et d'eau, tenant en solution une quantité considérable d'acide chlorhydrique. Nous dosâmes l'acide chlorhydrique libre, directement, par un titrage, puis le chlore total par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en chauffant à 180°, dans un tube scellé, un poids déterminé du mélange avec un excès d'azotate d'argent et d'acide azotique.

En retranchant du chlore total le chlore qui correspondait à l'acide chlorhydrique libre, on avait le chlore combiné au butyle, et l'on en déduisait le poids de chlorure de butyle contenu dans 1^{cc}. On trouva ainsi que le chlorure de butyle existait dans la proportion de 3,7 pour 100.

Cette proportion était très faible. Elle était d'ailleurs sujette à varier entre des limites assez étroites.

Dans les essais que nous fîmes pour étudier directement l'influence du chlorure de butyle, nous reconnûmes

qu'elle était suffisante pour produire nettement la phase explosive.

Étude directe de l'influence du chlorure d'isobutyle sur la transformation explosive de l'alcool isobutylique, chauffé avec du chlorure de zinc. — Dans une cornue reliée à un réfrigérant ascendant, nous avons introduit 125^{gr} de chlorure de zinc fondu, 100^{cc} d'alcool isobutylique, 4^{cc} de chlorure d'isobutyle, et nous avons chauffé modérément. Le chlorure de zinc se dissout peu à peu; le dégagement gazeux, d'abord lent, s'accélère. Quand la masse entre en pleine ébullition, la phase explosive se déclare.

Il est nécessaire de retirer le feu; il passe en cinq minutes 4^{lit} de gaz. La durée totale de l'opération a été d'une demi-heure.

Une mousse épaisse, soulevée pendant la réaction, tombe d'elle-même, en même temps que le dégagement gazeux s'arrête brusquement. C'est le signe de la fin : la transformation de l'alcool isobutylique en carbures est alors complète. Ces carbures forment une couche surnageante au-dessus du chlorure de zinc qui cristallise avec l'eau formée. Il ne reste plus qu'à décanter cette couche, qui est de 70^{cc}. Pour s'assurer qu'elle ne renferme pas d'alcool isobutylique, on la lave avec son volume d'acide chlorhydrique et l'on constate qu'elle ne diminue pas. D'ailleurs, si l'on reprend par de l'eau la couche inférieure qui était contenue dans la cornue, il surnage quelquefois des gouttelettes de carbures qui imprégnaient le chlorure de zinc; mais, en distillant la solution claire, on n'obtient que de l'eau ayant l'odeur des polybutylènes, et pas trace d'alcool isobutylique : la transformation était donc bien totale. D'ailleurs, les carbures sont à fort peu près exempts de chlorhydrates; car une prise d'essai, chauffée avec de l'azotate d'argent et de l'acide azotique, ne donne que des traces de chlorure d'argent.

Lorsqu'on emploie des proportions peu différentes de

chlorure d'isobutyle (3^{cc}, 5^{cc} ou 6^{cc} pour 100^{cc} d'alcool isobutylique), la durée de l'opération varie un peu, ainsi que la proportion des produits gazeux. Si l'on ajoute de l'eau au chlorure de zinc, l'opération est ralentie, mais en finissant toujours par être explosive. La durée de l'opération dépend d'ailleurs de la manière dont le feu est conduit, et même de la quantité absolue de matière mise en œuvre. En masse, son caractère de violence est plus accentué. Les produits gazeux sont, en général, plus abondants quand l'opération est plus prolongée, et la condensation des polybutylènes est plus avancée quand elle a lieu plus brusquement.

Influence d'une dose additionnelle d'eau. — Pour mettre en évidence l'influence de l'eau, nous avons chauffé 125^{gr} de chlorure de zinc anhydre avec 100^{cc} d'alcool isobutylique, 5^{cc} de chlorure d'isobutyle et 20^{cc} d'eau. La durée de l'opération a été de une heure vingt minutes.

La couche surnageante des carbures commença à apparaître au bout d'une demi-heure; elle augmenta ensuite peu à peu, puis se développa subitement avec une mousse épaisse, qui retomba d'elle-même. C'était la fin de l'opération. Le volume de gaz dégagé était de 5^{lit}; la couche surnageante limpide, que l'on décanta de la cornue, était de 62^{cc}.

Lorsqu'on veut opérer avec précision, il faut toujours se servir de chlorure de zinc fondu, auquel on ajoutera telle proportion d'eau qu'on jugera convenable.

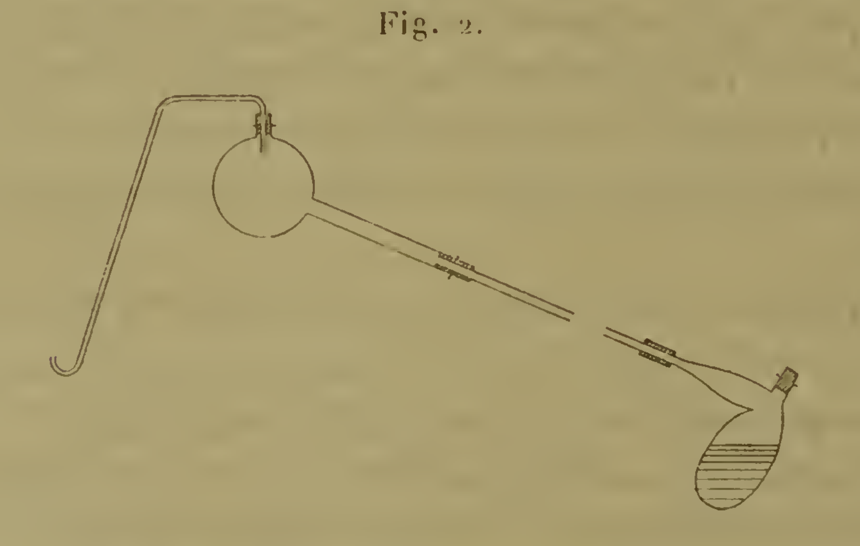
Si l'on emploie du chlorure de zinc imparfaitement desséché, on obtiendra des résultats différents, dont la cause paraîtra capricieuse jusqu'à ce qu'on ait dosé l'eau. Il y a d'ailleurs des limites assez étendues entre lesquelles l'expérience s'accomplit dans un sens prévu. Les opérations, dont la durée est de une heure environ, fournissent en général une proportion avantageuse de polybutylènes inférieurs.

Nous avons effectué un grand nombre de ces opérations, en employant du chlorure de zinc, concentré à consistance pâteuse et granulé par le refroidissement. Cependant quelques-unes d'entre elles n'ont duré que vingt minutes, même en n'employant que 3 pour 100 de chlorure d'isobutyle.

Influence d'une dose croissante de chlorure d'isobutyle. — Voici maintenant une expérience qui met en lumière l'influence d'une dose croissante de chlorure d'isobutyle. En portant cette dose à 10 pour 100 et opérant sur 200^{cc} d'alcool isobutylique et 250^{gr} de chlorure de zinc imparfaitement desséché, nous obtînmes une réaction qui dépassait en violence toutes celles que nous avions produites jusque-là. Le dégagement gazeux, en l'absence du feu, était beau à voir dans toute sa fougue. Les précautions avaient d'ailleurs été prises en conséquence.

L'appareil à reflux se composait d'un large tube de verre de 3^{m} (*fig.* 2) relié à un ballon à long col dont la petite tubulure portait un tube abducteur destiné à l'écoulement du gaz.

Fig. 2.



La moitié du liquide, au moment de la phase explosive, fut projetée dans le ballon. Quand le calme fut rétabli, le tube fut redressé de manière à ramener le liquide dans la cornue. On réchauffa quelques instants et la transformation de l'alcool fut terminée.

Exemple d'opération lente. — Comme exemple d'opération lente, nous citerons deux expériences faites expressément dans le but d'étudier la variation des proportions relatives de butylène et de butane, pendant le cours de l'opération. Nous avons employé 750^{gr} de chlorure de zinc pour 500^{gr} d'alcool isobutylique, 15^{cc} de chlorure d'isobutyle et 75^{cc} d'eau.

Dans un premier essai, la durée de l'opération fut de quatre heures et demie et le volume du gaz, de 19^{lit}; la durée d'une autre opération semblable fut de huit heures et le volume du gaz, de 29^{lit}.

Dans les deux expériences, le gaz était recueilli dans une série de flacons de 2^{lit}. Le contenu de ces flacons était traité par le brome, qui absorbait le butylène. Le résidu, qui était formé de butane (avec un peu d'air), allait en augmentant d'un flacon au suivant. D'abord à peu près nul, il devenait, à la fin, égal aux trois quarts du mélange gazeux.

Théorie de la réaction. — Nous sommes fixés maintenant sur les conditions les plus convenables pour la préparation des polybutylènes, et nous pouvons établir, dans tous ses détails, la théorie de la réaction.

En premier lieu, nous constatons que l'action du chlorure de zinc ne peut servir d'auxiliaire à celle de l'acide chlorhydrique, pour la préparation du chlorure d'isobutyle.

Le traitement de l'alcool isobutylique par ces deux agents à la fois conduit à la formation des polybutylènes, comme le traitement par le chlorure de zinc seul.

Mais il y a cette différence que l'action du chlorure de zinc seul est très lente, tandis que, avec le concours de l'acide chlorhydrique, elle est très rapide et même explosive.

D'ailleurs, l'expérience montre que ce caractère explosif n'est pas dû à l'activité de l'acide chlorhydrique lui-même,

mais à celle du chlorure isobutylique engendré par la réaction de l'alcool sur l'acide.

La dose de chlorure d'isobutyle nécessaire pour amener la phase explosive est d'ailleurs très faible : 4 à 5 pour 100 environ.

C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de saturer d'avance l'alcool isobutylique pour produire la phase explosive : il suffit de faire passer le courant d'acide pendant qu'on chauffe l'alcool avec le chlorure de zinc.

On s'explique maintenant la lenteur de toutes les opérations effectuées avec le chlorure de zinc seul : elle est due à la lenteur de la formation préalable d'une petite quantité de chlorure d'isobutyle.

On voit aussi le mécanisme des phases explosives intermittentes, dans les expériences faites avec un filet d'alcool isobutylique arrivant sur du chlorure de zinc. Il faut d'abord un certain temps pour produire une dose suffisante de chlorure d'isobutyle; une petite phase explosive s'accomplit alors, pour s'arrêter et se reproduire ensuite, quand la proportion du corps actif est redevenue suffisante.

Nous comprenons même à présent pourquoi le procédé d'éthérification à l'aide du chlorure de zinc ne peut réussir dans la série isobutylique; c'est que le chlorure isobutylique n'est pas le terme, mais le point de départ de la réaction : une fois formé, il ne subsiste pas, mais il sert à déterminer la transformation explosive de l'alcool en carbures.

Sans doute, dans nos premières expériences, nous avons trouvé des quantités assez notables de chlorure butylique, et même il nous a été facile de reconnaître qu'il y avait à la fois le chlorure isobutylique primaire et le chlorure butylique tertiaire; mais c'étaient là des opérations incomplètes. L'alcool et les chlorures butyliques étaient entraînés par la distillation, surtout à la faveur du dégagement gazeux, et c'était autant qui échappait à la transformation définitive.

Dans les expériences faites à reflux, au contraire, aucune portion n'échappe à la réaction, et, comme elle est explosive, la transformation est totale.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS DES POLYBUTYLÈNES.

Le résultat de la première partie de nos recherches a été de nous faire connaître les conditions les plus convenables pour la préparation des polybutylènes.

Ces conditions consistent à chauffer à reflux l'alcool isobutylique et le chlorure de zinc avec une proportion de chlorure isobutylique voisine de 4 à 5 pour 100. De cette manière, les polybutylènes sont à fort peu près exempts de chlorhydrates et se trouvent dans les conditions les plus favorables à leur séparation.

Cette séparation, par voie de distillation fractionnée, est cependant très longue et très pénible, quoique les polybutylènes présentent des points d'ébullition très distants.

Mais il est absolument nécessaire de rendre cette séparation aussi parfaite que possible, pour établir nettement l'individualité des différents polybutylènes.

Nous avons déjà annoncé que ces carbures, bien qu'ils parussent appartenir à la famille des oléfines, ne se combinaient pas simplement par addition au brome ou au chlore, mais fournissaient immédiatement, même dans une obscurité parfaite et au-dessous de 0°, des produits de substitution. Mais le premier terme de ces produits substitués, qui prend naissance tout d'abord, ne se développe ensuite qu'avec lenteur. Sa proportion, dans le mélange, varie avec le temps et avec la proportion initiale de brome ou de chlore. Si l'on n'est pas fixé d'avance sur l'état de pureté du carbure expérimenté, l'analyse du composé bromé ou chloré qu'on aura recueilli ne fournira aucun renseignement précis. Il arrive même que, dans plusieurs essais suc-

cessifs faits sur le même échantillon, on trouve des doses de brome aussi différentes que si l'on avait opéré sur des carbures différents. Ces divergences, que nous avons constatées avec étonnement, nous ont montré l'absolue nécessité d'isoler d'abord les polybutylènes à l'état de pureté parfaite.

C'est dans ce but que nous avons préparé 6^{lit} de ces carbures.

Rectification des polybutylènes. — Nous avons fait une première rectification en cornue, en séparant la portion qui passait avant 210°. Cette portion contenait le di- et le tributylène, pour la majeure partie.

Nous fîmes ensuite un grand nombre de fractionnements avec un tube Le Bel à 4 boules, enveloppé d'un linge ouaté. En reprenant les portions de queue, nous vîmes que le point d'ébullition des carbures allait en s'élevant au-dessus de 400° jusqu'au rouge sombre. Le degré de condensation des derniers polybutylènes était donc très élevé.

Les portions de tête furent rectifiées ensuite, dans un vide partiel, à l'aide de tubes Le Bel à 6, 9 et 12 boules.

Nous obtînmes ainsi 800^{cc}, distillant à 110°-120°, et 900^{cc}, distillant à 175°-185°.

Ces deux portions furent rectifiées dans le vide, à l'aide d'un tube Le Bel à 32 boules.

La rectification de la première portion, qui s'effectue vers 30°, est facile, quoique un peu longue; mais celle de la deuxième portion est très longue et très pénible, parce qu'il n'est possible d'abaisser son point d'ébullition que vers 100° seulement.

Comme résultat définitif de ces rectifications, nous avons obtenu : 500^{cc} de dibutylène, distillant à 110°-113°, sous la pression de 768^{mm}, et 450^{cc} de tributylène, distillant à 178°-181°, sous la même pression.

C'est sur ces échantillons que nous avons opéré pour

établir nettement les propriétés des polybutylènes à l'égard du brome et du chlore.

Nous devons dire tout d'abord que le chlore est celui des deux halogènes qui se prête le mieux à ces recherches, quand on veut étudier l'influence du temps. Le brome, en effet, donne des produits qui sont bientôt sirupeux et prennent la consistance des baumes; les produits chlorés, au contraire, possèdent, du moins jusqu'au terme où nous sommes parvenus, une fluidité suffisante.

Action du chlore sur le dibutylène dans une chambre rigoureusement noire et au-dessous de 0°. — I. Dans une première expérience, 20^{cc} de dibutylène furent introduits dans un tube à analyse organique fermé à un bout et plongeant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. La température était ainsi maintenue vers — 12° pendant une heure et demie environ. Le courant de chlore arrivait par un tube de petit calibre et barbotait à travers toute la colonne liquide. La saturation étant effectuée, le tube était retiré du mélange réfrigérant, et son contenu versé dans une solution étendue de potasse. Cette manipulation se faisait dans la chambre noire, malgré les intenses bouffées de chlore qui se dégageaient pendant le transvasement. Le liquide une fois débarrassé du chlore libre par le lavage à la potasse, on ouvrait les fenêtres pour aérer la salle. Le produit chloré était parfaitement incolore. Il était lavé plusieurs fois à l'eau, puis abandonné dans un entonnoir à robinet et, enfin, recueilli. En hiver, il retient pendant assez longtemps de l'eau en émulsion; mais en le chauffant à 40° dans une étuve, l'eau se sépare et se condense en gouttelettes sur les parois du récipient. Si l'on filtre alors, l'huile chlorée passe seule, et l'eau reste. C'est le procédé de dessiccation constamment employé par l'un de nous dans ses recherches sur les amines et les éthers simples.

A l'analyse :

1° 0^{gr},240 ont donné 0^{gr},412 de chlorure d'argent;

2° $0^{gr},325$ ont donné $0^{gr},226$ d'eau et $0^{gr},549$ d'acide carbonique.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à :

Chlore	45,83
Hydrogène	7,72
Carbone	46,06
	99,61

D'ailleurs, la composition du chlorure de dibutylène $C^8H^{16}Cl^2$ correspond à :

Cl^2	38,80
H^{16}	8,74
C^8	52,45
	99,99

et celle du chlorure de dibutylène chloré $C^8H^{15}Cl^3$, à :

Cl^3	48,96
H^{15}	6,89
C^8	44,13
	99,98

Quoique l'état de pureté du dibutylène ne nous ait point paru douteux, nous avons tenu néanmoins à faire l'analyse totale des éléments, afin de comparer les résultats d'expérience aux formules $C^8H^{16}Cl^2$ et $C^8H^{15}Cl^3$. Cette comparaison montre, d'une manière très nette, que l'action du courant de chlore est allée au delà de la simple addition, sans être parvenue entièrement au premier degré de substitution.

Le produit est un mélange de chlorure de dibutylène avec une forte proportion de chlorure de dibutylène chloré.

On peut se demander si la proportion de chlorure de dibutylène chloré est astreinte à une limite ou si elle peut croître avec le temps.

II. Pour trancher la question, le produit qui vient d'être examiné a été soumis à un courant de chlore, dans les conditions précédemment remplies, c'est-à-dire dans une obscurité parfaite et à la température de — 12°. Dès que la saturation fut effectuée, le produit fut lavé à la potasse, puis à l'eau, et séché, comme précédemment.

A l'analyse :

$0^{gr},261$ ont fourni $0^{gr},498$ de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Formule $C^8H^{15}Cl^3$.
Cl^3.........	47,13	48,96

La chloruration a donc continué pendant le passage du second courant de chlore. Le chlorure de dibutylène chloré est même très près de former la totalité du produit.

III. Pour essayer d'amener le tout à cet état, on procéda à une nouvelle saturation de chlore dans les conditions déjà indiquées. Puis, le tube qui renfermait la substance fut scellé à la lampe et maintenu dans un mélange réfrigérant pendant vingt-quatre heures. Le tube fut ensuite ouvert, en restant toujours dans l'obscurité, et son contenu fut lavé avec de la potasse diluée.

Le produit était alors incolore; lavé à l'eau et séché, il fut soumis à l'analyse :

$0^{gr},293$ ont fourni $0^{gr},597$ de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Formule $C^8H^{16}Cl^3$.
Cl^3.........	50,33	48,96

On avait donc dépassé le terme qu'on voulait obtenir.

La preuve de l'influence du temps sur les progrès de la chloruration était faite; mais il importait néanmoins de

saisir le moment précis où le premier degré de substitution était atteint sans être dépassé.

De nouveaux essais furent institués dans ce but.

IV. 10cc de dibutylène furent saturés de chlore dans les conditions déjà indiquées et maintenus dans un tube scellé, pendant vingt-quatre heures, à 0°.

Le produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse :

0gr,259 ont fourni 0gr,526 de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Formule $C^8H^{15}Cl^3$.
Cl^3.........	50,16	48,96

Le premier degré de substitution se trouvait dépassé encore cette fois. La deuxième saturation de chlore effectuée dans la première série d'essais avait donc peu d'influence sur le résultat obtenu au bout de vingt-quatre heures. Il était nécessaire d'attendre moins longtemps pour mettre fin à l'expérience.

V. Dans un nouvel essai, le tube fut ouvert après huit heures ; le produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse :

0gr,253 fournirent 0gr,487 de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Formule $C^8H^{15}Cl^3$.
Cl^3.........	47,55	48,96

La chloruration n'était pas encore arrivée au terme $C^8H^{15}Cl^3$.

VI. Le même produit fut saturé de nouveau par le chlore et maintenu pendant six heures en tube scellé, à 0°. Le nouveau produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse :

0gr,281 fournirent 0gr,555 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 48,78 pour 100 de chlore.

Le premier degré de substitution était donc atteint cette fois, sans être dépassé.

D'ailleurs, en effectuant l'analyse organique, 0gr,432 ont fourni 0gr,274 d'eau et 0gr,695 d'acide carbonique.

Tous ces nombres correspondent parfaitement à la composition du chlorure de dibutylène chloré $C^8H^{15}Cl^3$:

	Expérience.	Théorie.
Cl^3	48,78	48,96
H^{15}	7,05	6,89
C^8	43,87	44,13
	99,70	99,98

Action du chlore sur le tributylène dans une chambre rigoureusement noire et au-dessous de 0°. — 1. Le tributylène fut traité par un courant de chlore, dans les mêmes conditions que le dibutylène, c'est-à-dire dans une obscurité parfaite et à — 12°. Le produit, lavé à la potasse et à l'eau, fut soumis à l'analyse.

0gr,286 fournirent 0gr,463 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 39,98 pour 100 de chlore. Le calcul indique 29,71 pour le chlorure de tributylène $C^{12}H^{24}Cl^2$, et 38,93 pour le chlorure de tributylène chloré $C^{12}H^{23}Cl^3$.

La chloruration avait donc dépassé le premier degré de substitution.

D'ailleurs, en effectuant l'analyse organique, 0gr,323 ont fourni 0gr,220 d'eau et 0gr,617 d'acide carbonique.

Tous ces nombres s'accordent pour montrer qu'on a un mélange de chlorure de tributylène chloré avec un peu de chlorure de tributylène dichloré :

	Expérience.	Formule $C^{12}H^{23}Cl^3$.	Formule $C^{12}H^{22}Cl^4$.
Chlore.......	39,98	38,93	46,10
Hydrogène...	7,56	8,41	7,14
Carbone.....	52,10	52,65	46,75
	99,64	99,99	99,99

II. Le mélange ainsi examiné fut traité par un courant de chlore dans les conditions déjà décrites, et enfermé dans un tube scellé, plongé pendant vingt-quatre heures dans un mélange réfrigérant. Le nouveau produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse :

$0^{gr},293$ fournirent $0^{gr},597$ de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

	Expérience.	Formule $C^{12}H^{22}Cl^{4}$.	Formule $C^{12}H^{21}Cl^{5}$.
Chlore.......	50,33	46,10	51,82

Ces nombres montrent que la chloruration avait dépassé le deuxième degré de substitution, et qu'elle était assez près du troisième degré.

III. De nouveaux essais échelonnés ayant conduit à des produits de substitution intermédiaires entre le deuxième et le troisième degré, et la quantité de matière étant insuffisante pour pousser la chloruration plus loin, une nouvelle expérience fut tentée sur une plus grande quantité de tributylène.

25^{cc} de tributylène furent saturés de chlore, toujours dans les mêmes conditions, et enfermés dans un tube scellé, plongé dans la glace pendant seize heures.

Le produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse : $0^{gr},267$ ont fourni $0^{gr},449$ de chlorure d'argent, ce qui correspond, en centièmes, à :

		Formule	
	Expérience.	$C^{2}H^{23}Cl^{3}$.	$C^{12}H^{22}Cl^{4}$.
Chlore	41,53	38,93	46,10

La substance était donc un mélange de chlorure de tributylène chloré et de chlorure de tributylène dichloré.

IV. Ce mélange fut traité par un courant de chlore dans les conditions déjà décrites, et enfermé dans un tube scellé, maintenu dans la glace pendant cinq heures.

Le produit, lavé et séché, fut soumis à l'analyse : $0^{gr},304$ fournirent $0^{gr},566$ de chlorure d'argent, ce qui correspond à 45,98 pour 100 de chlore.

Le deuxième degré de substitution était donc atteint cette fois, sans être dépassé.

D'ailleurs, en effectuant l'analyse organique, $0^{gr},454$ fournirent $0^{gr},290$ d'eau et $0^{gr},777$ d'acide carbonique.

Tous ces nombres correspondent parfaitement avec la composition du chlorure de tributylène dichloré :

	Expérience.	Théorie.
Cl^4	45,98	46,10
H^{22}	7,10	7,14
C^{12}	46,67	46,75
	99,75	99,99

Vue d'ensemble sur la chloruration du di- et du tributylène. — Le but que nous nous proposions, en poursuivant cette étude sur la chloruration, était donc réalisé : nous avions atteint, sans les dépasser, le premier degré de substitution avec le dibutylène, et le second degré avec le tributylène.

Nous nous étions astreints aux précautions les plus rigoureuses, notamment à faire, dans une chambre noire, les transvasements des liqueurs qui avaient été saturées de chlore au-dessous de 0°, et qui, pendant ces manipulations, laissaient le chlore se dégager en abondance. Il est très probable que l'action de la lumière diffuse, pendant un temps très court, n'aurait guère modifié les résultats que nous avons obtenus; mais il nous a paru préférable, dans des expériences que nous regardions comme fondamentales, d'écarter toute influence étrangère.

Nous avions d'abord employé un froid de —12° pour essayer d'obtenir les produits de simple addition $C^8H^{16}Cl^2$ et $C^{12}H^{24}Cl^2$, et néanmoins il s'est formé des produits de

substitution ; le premier degré de substitution a même été dépassé avec le tributylène.

Dans la suite, l'emploi des mélanges réfrigérants ou de la glace nous a servi à ralentir la vitesse des transformations, et à mieux saisir le moment où la composition du produit correspondait à un dérivé défini. On peut d'ailleurs arriver plus rapidement à l'un de ces termes définis, en opérant à la température ordinaire; mais on risque aussi davantage de dépasser le point voulu.

On peut voir, en effet, par les exemples que nous avons cités, qu'il est assez difficile d'arrêter la transformation à temps, et si l'on change les conditions de température, on a une nouvelle étude à faire.

Ces recherches nous donnent un enseignement précieux pour la diagnose des carbures C^nH^{2n}, c'est qu'il ne faut pas nécessairement conclure à l'impureté d'un de ces carbures, lorsque, en essayant de former l'analogue de l'*huile des Hollandais*, on obtient un produit plus riche en chlore ou en brome qu'on ne le supposait. On devra se demander si le carbure expérimenté n'est pas doué des propriétés que nous avons reconnues dans les polybutylènes, et il faudra se le procurer bien pur et en grande quantité, de manière à suivre l'influence du temps sur les progrès de la substitution. Cette influence, qu'on retrouve ici d'une manière peut-être inattendue, s'exerce avec une gradation très nette, et, si elle enlève aux polybutylènes la physionomie particulière des oléfines, elle leur imprime un caractère plus général, celui que M. Berthelot a si bien défini en appelant la Chimie organique, la *Chimie du temps*.

Densités de vapeur du dibutylène et du tributylène. — Nous avons pris les densités de vapeur du di- et du tributylène, pour juger de leur degré de pureté, indépendamment des indications fournies par l'étude de leurs dérivés.

La densité de vapeur du dibutylène, prise avec l'appa-

reil Meyer, dans la vapeur d'aniline et dans la vapeur d'acide sulfurique en ébullition, a été trouvée égale à 3,83 et 3,89. La valeur théorique est 3,88.

La densité de vapeur du tributylène, prise dans la vapeur de mercure bouillant, est notablement inférieure à la valeur théorique 5,82; prise (à l'abri de l'air) dans un bain de vapeur de soufre, elle est égale à 2,94, valeur qui coïncide avec la moitié de la valeur théorique ([1]). Les échantillons sur lesquels nous opérions étaient donc très purs.

Toutes les précautions que nous avions prises pour les préparer avaient surtout pour but d'assurer l'exactitude des mesures effectuées par l'un de nous sur les chaleurs de combustion de ces carbures.

Chaleurs de combustion et de formation du di- et du tributylène. — L'exposé de ces déterminations a fait l'objet d'un Mémoire spécial publié par l'un de nous dans ce Recueil. Nous extrayons de ce Mémoire les nombres suivants :

	C^8H^{16}.	$C^{12}H^{24}$.
	cal	cal
Chaleurs de combustion à 15°	1252,1	1857,3
	1256,2	1854,4
	1251,7	1857,3
	1259,7	1861,2
	1249,0	1860,4
	1255,7	1861,3
	1247,9	1858,7
	1248,4	1860,6
	1246,7	1861,2
	1257,2	1856,7
Moyennes	1252,5	1858,9
Chaleurs de formation à partir de C diamant	51,5	97,1

([1]) L'étude du dédoublement du tributylène sera développée par l'un de nous et rattachée à un travail déjà publié.

Ces nombres font voir que les chaleurs de formation du di- et du tributylène sont relativement considérables.

On se rappelle d'ailleurs que la réaction qui fournit les polybutylènes est très violente et même explosive.

Or l'un de nous (M. Malbot) a aussi expérimenté sur l'alcool amylique ordinaire et sur l'alcool propylique normal. L'alcool amylique est celui qui, dans cet ordre d'expériences, se rapproche le plus de l'alcool isobutylique ; mais l'action est beaucoup moins vive et dénuée de caractère explosif.

Ces faits sont en rapport avec les chaleurs de formation des polyamylènes, qui sont très notablement inférieures à celles des polybutylènes de même ordre.

Conclusion.

I. En résumé, dans ce travail :

1° Nous avons établi l'influence d'une faible proportion de chlorure d'isobutyle sur la transformation explosive en carbures de l'alcool isobutylique chauffé avec du chlorure de zinc.

2° Nous avons reconnu la présence du butane avec le butylène, et observé la loi de variation des proportions relatives des deux gaz dans le cours de l'opération.

3° Nous avons étudié l'influence de l'état d'hydratation du chlorure de zinc et celle d'une dose variable de chlorure d'isobutyle sur la marche et sur la durée de l'opération.

4° Nous avons observé et interprété toutes les circonstances de la transformation de l'alcool isobutylique, chauffé à reflux avec du chlorure de zinc, ou arrivant sur le chlorure de zinc en filet continu.

5° Nous avons fixé les conditions les plus favorables à la préparation rapide et sur une grande échelle des polybutylènes.

6° Nous avons reconnu que les polybutylènes jouissaient, à l'égard du chlore et du brome, d'une activité exaltée, qui conduisait dès l'abord au delà des produits de simple addition.

7° Nous avons suivi l'action du chlore sur deux échantillons très purs de di- et de tributylène, dans une obscurité parfaite et au-dessous de 0°. Nous avons ainsi mis en évidence les progrès de la chloruration avec le temps.

8° Nous avons pris les densités de vapeur du di- et du tributylène, et reconnu le dédoublement du tributylène à la température d'ébullition du soufre.

9° L'un de nous a déterminé les chaleurs de formation du di- et du tributylène, et, en les comparant à celles des polyamylènes, il a vu, dans ces données thermiques, la raison de l'inégale aptitude des alcools à se transformer en carbures.

II. Ce serait laisser notre tâche incomplète que d'oublier la conséquence qu'on doit tirer de notre travail, relativement à la préparation des éthers chlorhydriques.

On se rappelle que le point de départ de nos expériences a été de rechercher si le procédé du *chlorure de zinc* était applicable dans la série isobutylique.

Nous avons vu qu'il était absolument inapplicable, et nous en avons donné cette raison inattendue, c'est que le chlorure d'isobutyle, dès qu'il se trouve en proportion suffisante, et d'ailleurs petite (3 à 4 pour 100 environ), détermine la transformation explosive de l'alcool en carbures.

Sans doute, le procédé du *chlorure de zinc* donne de bons résultats dans les séries méthylique et éthylique; mais la cause en est due, selon nous, à l'élévation de température produite par la présence du chlorure de zinc dissous dans l'alcool. On sait, en effet, par les travaux de M. Berthelot, que la condition de température est celle qui influe le plus sur la vitesse de l'éthérification.

Il faut d'ailleurs, pour que le procédé réussisse avec l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique, que les chlorures correspondants ne jouent pas à leur égard le rôle que le chlorure d'isobutyle joue à l'égard de l'alcool isobutylique. Or, l'un de nous, dans ses expériences sur l'alcool propylique normal, chauffé à reflux avec du chlorure de zinc et du chlorure de propyle, a reconnu que l'opération, au lieu de se faire soudainement, n'était terminée qu'après trois jours. De plus, la proportion de propylène gazeux était énorme relativement à celle des propylènes condensés. Il y avait donc là une question de temps : le procédé du *chlorure de zinc* peut réussir, mais seulement quand la formation des carbures est très lente.

D'ailleurs, quoi qu'on fasse, ce n'est pas encore là le meilleur procédé de préparation des éthers chlorhydriques.

Le plus avantageux, sous le rapport du rendement et de la pureté du produit, est celui qui a été proposé par l'un de nous [1] et qui consiste à saturer l'alcool d'acide chlorhydrique et à le chauffer, en matras scellé, avec une dose convenablement calculée d'acide chlorhydrique très concentré.

Cette dernière méthode est une application plus rationnelle, plus scientifique des principes de la théorie de l'éthérification.

En l'examinant en détail, on voit qu'elle réunit toutes les conditions reconnues les plus propres à assurer la rapidité et la presque intégralité de l'éthérification.

C'est ainsi que, du commencement jusqu'à la fin de ce travail, les doctrines introduites par M. Berthelot dans la Science nous ont guidés sûrement et nous ont permis de faire quelques pas dans la voie qu'il a tracée.

---

[1] *Comptes rendus*, 8 avril 1889.

SUR QUELQUES APPLICATIONS DE LA THERMOCHIMIE A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DES ALCALIS ORGANIQUES;

Par M. Albert COLSON.

Dans la première Partie de ce travail, je déterminerai les valeurs thermiques de quelques bases; et dans l'autre Partie, je me servirai des nombres trouvés pour établir une propriété importante de la nicotine et discuter sa constitution chimique

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

J'ai étudié surtout la pipéridine, la pyridine et la nicotine. Les deux premières de ces bases bouillaient à température fixe, la nicotine distillait entre 248° et 251°. Pour trouver la chaleur spécifique de ces trois liquides, je place un poids déterminé de chacun d'eux dans une petite fiole en platine. Celle-ci est fermée par un bouchon, que traverse à frottement dur un thermomètre divisé en dixièmes de degré [1]. Je chauffe légèrement la fiole en agitant sans cesse, puis je la plonge dans un calorimètre Berthelot. Je connais :

Valeur en eau de la fiole + de la partie immergée du thermomètre	1,72
Valeur en eau du calorimètre de la partie immergée du thermomètre	5,05
Quantité d'eau renfermée dans le calorimètre 300cc	300

Poids de la pipéridine	33,87 gr
» pyridine	34,26
» nicotine	21,07

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 276.

J'observe l'élévation de température dans le calorimètre et l'abaissement dans la fiole, en notant de minute en minute la marche du thermomètre, afin de pouvoir procéder aux corrections.

Voici quelques exemples d'observations :

Temps.	Pipéridine. Température.		Pyridine. Température.		Nicotine. Température.	
Minutes.	Calorimètre.	Fiole.	Calorimètre.	Fiole.	Calorimètre.	Fiole.
— 6...	10°,23	»	12°,92	»	11°,74	»
— 5...	235	»	»	»	»	»
— 4...	24	»	12,92	»	11,76	»
— 3...	245	»	»	»	»	»
— 2...	25	»	12,92	»	11,78	»
— 1...	255	»	92	»	79	»
0...	Immersion.	30°,70	Immersion.	34°,65	Immersion.	43°,00
+ 1...	10,84	»	13,60	»	12,60	»
+ 2...	11,20	»	96	»	80	»
+ 3...	42	»	14,04	»	84	»
+ 4...	49	»	06	»	84,5	»
+ 5...	49	11,80	07 }	14,15	84,5	13,50
+ 6...	48,5	»	06 }		84,5	»
+ 7...	48	»	06	»	84,5	»
+ 8...	48	»	055	»	84,5	»
+ 9...	47,5	»	05	»	84,5	»
+10...	47,25	»	05	»	84,5	»
+11...	47	»	045	»	»	»
	Chal. spécif. 0,540.		Chal. spécif. 0,412.		Chal. spécif. 0,423.	

J'ai pris la moyenne de deux déterminations analogues pour chacune des bases, sans chercher à obtenir une précision très grande, d'ailleurs inutile pour le but que je me proposais, et j'ai trouvé ainsi

Pour la chaleur spécifique de la	pipéridine.....	$0^{gr},533$
» » »	pyridine.......	0,418
» » »	nicotine.......	0,420

CHALEURS DE DISSOLUTION.

La détermination des chaleurs de dissolution ne présente aucune difficulté, les trois bases étant extrêmement solubles. Je place le récipient qui contient l'alcaloïde dans l'eau du calorimètre, afin que tout le système possède même température initiale; puis je brise ce récipient qui n'est autre chose qu'une ampoule de verre très légère, et j'observe l'élévation de température. La quantité d'eau contenue dans le calorimètre étant dans toutes les expériences 200^{cc}, j'ai obtenu :

	Poids de l'alcaloïde.	Température initiale.	Température finale.	Corrections à ajouter.	Chaleur de dissolution calculée pour 1 molécule.
	gr	o	o	o	o
Pipéridine..	11,39	13,03	17,10	+0,05	6,35
Pyridine....	14,50	13,00	14,92	+0,01	2,22
Nicotine....	20,00	13,97	17,77	+0,03	6,56 (1)

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

Je prépare des dissolutions aqueuses renfermant par litre une demi-molécule de base, soit 81^{gr} de nicotine, $34^{gr},5$ de pyridine, $42^{gr},5$ de pipéridine. D'autre part, je fais des dissolutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique contenant 1 équivalent d'acide par litre, soit $36^{gr},5$ d'HCl et 49^{gr} de SO^4H^2.

Je mélange dans le calorimètre Berthelot un volume déterminé de base avec un volume connu d'acide, et je fais les calculs en admettant que 1^{cc} de chaque solution a pour chaleur spécifique 1 calorie. Voici quelques exemples d'opérations :

(1) J'ai donné ailleurs (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*) des nombres différant légèrement de ceux-ci, parce que j'avais admis des chaleurs spécifiques trop fortes pour ces diverses bases.

Temps.	Pipéridine.		Pyridine.		Nicotine.	
	Base = 100cc.	Ac. H Cl = 50cc.	Base = 100cc.	Ac. H Cl = 50cc.	Ac. H Cl = 100cc.	Base = 50cc.
—4......	13°,69		13°,56	»	14°,26	14°,39
—3......	69	13,58	»	13,42	»	39
—2......	69	58	13,56	42	14,26	39
—1......	69	58	56	42	26	39
0......	Mélange	»	»	»	»	»
+1......	17,85	»	15,20	»	16,24	»
+2......	83,5	»	15,20	»	24	»
+3......	80	»	»	»	22	»
+4......	76,5	»	»	»	21	»
+5......	73	»	15,195	»	20,25	»
+6......	71	»	»	»	19, 5	»
	Correction + 0°,055.		Correction 0.		Correction + 0,02.	

Les résultats calculés sont les suivants :

Pipéridine en solution aqueuse $1^{mol} = 2^{lit}$.

		Moyennes.
	cal	
1^{mol} diss. + HCl diss. ($1^{lit} = 36^{gr},5$)...	13,00	13,02
1^{mol} diss. + HCl diss. »	13,037	
1^{mol} diss. + $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 diss. ($1^{lit} = 49^{gr}$)..	13,688	13,69

Pyridine en solution aqueuse $1^{mol} = 2^{lit}$.

1^{mol} diss. + HCl diss. ($1^{lit} = 36^{gr},5$).	5,20
1^{mol} diss. + 1,5 HCl diss. » ..	5,35
1^{mol} diss. + $\frac{5}{4}$ SO^4H^2 diss. ($1^{lit} = 49^{gr}$)..	6,47

Nicotine en solution aqueuse $1^{mol} = 2^{lit}$.

1^{mol} diss. + HCl diss. ($1^{lit} = 36^{gr},5$)....	8,07	8,055
» » » »	8,04	
1^{mol} de monochlorhydrate dis. + HCl dis.	3,47	3,47
1^{mol} diss. + 4HCl diss.	12,06	
1^{mol} diss. + $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 diss. ($1^{lit} = 49^{gr}$).	9,54	
» + 2 SO^4H^2 » ...	13,46	

Quelques déterminations sont encore nécessaires pour atteindre le but que je me suis proposé. Elles portent sur lá quinoléine, la dipropylamine et la diisobutylamine.

1° *Chaleur de neutralisation de la quinoléine.*

J'ai enfermé dans une légère ampoule de verre $5^{gr},640$ de quinoléine, et j'ai placé l'ampoule dans un calorimètre renfermant 300^{cc} d'acide chlorhydrique ($HCl = 2^{lit}$). La température demeurant constante et égale à 14°,50, s'est élevée à 15°,40 après le bris de l'ampoule. La valeur en eau du système total étant $307^{cal},5$, on trouve que

$1^{mol} = 125^{gr}$ de quinoléine liq. + excès d'HCl diss..... $+6^{cal},8$.

2° *Dipropylamine et diisobutylamine.*

J'ai déterminé la chaleur de combinaison de ces bases dissoutes avec HCl dissous.

Ces bases peu solubles sont lavées à l'eau distillée avant d'être dissoutes. La solution aqueuse et limpide est partagée en deux parties : 360^{cc} sont placées dans le calorimètre Berthelot et 100^{cc} sont dosés à l'aide d'acide chlorhydrique titré; le révélateur employé est la teinture de tournesol qui vire nettement. Du dosage, je déduis la quantité de base contenue dans la dissolution, donnée nécessaire pour les calculs.

Dans le calorimètre, je neutralise avec un *excès* d'acide chlorhydrique, afin d'obtenir une sursaturation plus prompte et d'annihiler les corrections. Avec la dipropylamine, l'élévation de température atteint $1^{\circ},20$, mais avec la butylamine, elle ne dépasse pas $0^{\circ},50$ (j'ai trouvé $0^{\circ},485$). Il faut estimer le demi-centième de degré, ce qui a été fait avec soin.

Voici les résultats :

1^{mol} de dipropylamine diss. + 1,5 HCl diss. (HCl = 1^{lit}). $13^{cal},45$
1^{mol} de diisobutylam. diss. + 1,5 HCl diss. (HCl = 1^{lit}). $13^{cal},15$

Tous ces résultats sont consignés dans le Tableau suivant, à côté d'autres déterminations empruntées aux recherches de MM. Berthelot, Louguinine, Thomsen, H. Gautier, Vignon :

TABLEAU DES VALEURS THERMIQUES DE DIVERSES BASES ORGANIQUES LIQUIDES.

Bases de premier ordre ou bases fortes.

Bases liquides.	Chaleur moléculaire. Dissolution dans l'eau en grand excès.	Neutralisation par H Cl.	Chaleur moléculaire totale (Base liq. + excès d'eau) + (Base diss. + H Cl diss.).
Méthylamine	»	»	»
Diméthylamine	»	»	»
Triméthylamine	8,75	9,00	17,75
Éthylamine	6,30	13,40	19,70
Diéthylamine	8,20	12,30	20,50
Triéthylamine	10,00	9,60	19,60
Propylamine	6,15	13,85	20,00
Dipropylamine	7,55	13,45	20,90
Isobutylamine	6,00	13,95	19,95
Diisobutylamine	7,05	13,15	20,20
Amylamine	5,00	14,50	19,50
Pipéridine	6,35	13,02	19,40
Allylamine	4,70	13,50	18,20
Benzylamine	2,55	12,85	15,40
Nicotine	6,55	11,50 = { 8,05 3,45 } (2 H Cl)	18,05; excès d'H Cl (4 H Cl) = 18,60
Bases faibles.			
Pyridine	2,20	3,20	7,40; 7,55; avec excès d'H Cl.
Aniline	−0,10	7,50	7,40; 8,30; » »
Méthylaniline	»	»	6,90; 8,20; » »
Diméthylaniline	»	»	6,80; 7,80; » »
Quinoléine	»	»	6,80 » »
Paraphénylène-diamine (solide)	— »	14,70 = { 8,80 5,90 } (2 H Cl)	10,90
Orthophénylène-diamine (solide)	−3,80	10,10 = { 7,00 3,10 } (2 H Cl)	»
Métaphénylène-diamine (solide)	−3,20	11,70 = { 7,00 4,70 } (2 H Cl)	8,50

DEUXIÈME PARTIE.

APPLICATIONS.

Pour simplifier, j'appelle *chaleur totale* la chaleur de dissolution jointe à la chaleur de neutralisation par un acide, tous ces nombres étant rapportés au poids de la molécule.

J'appelle *base de premier ordre* ou *base forte* un corps qui, agissant à la façon de la potasse ou de l'ammoniaque, neutralise exactement les acides, de telle façon qu'un très faible excès de base ramène au bleu le tournesol rougi par l'acide (sans prétendre que ces bases *soient de même force entre elles*). Les autres bases qui, même en excès, ne ramènent pas au bleu le tournesol sont des *bases d'ordre inférieur* ou *bases faibles*.

Remarque I. — L'expérience apprend que toutes les amines de la série grasse sont des bases de premier ordre, et le Tableau précédent montre que *dans un même groupe, la chaleur moléculaire de neutralisation baisse progressivement de l'amine primaire à l'amine tertiaire, la chaleur totale restant sensiblement constante;* ainsi, dans le groupe de l'éthylamine, la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique tombe de $13^{cal},40$ à $9^{cal},6$.

Remarque II. — *La chaleur moléculaire de neutralisation par un même acide augmente dans les amines primaires de la série grasse avec le poids de la molécule.* Ainsi, en partant de l'ammoniaque,

$$AzH^3 \text{ diss.} + HCl \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 12^{cal},45$$

on arrive à l'amylamine

$$AzH^2(C^5H^{11}) \text{ diss} + HCl \text{ diss.} \ldots\ldots \quad 14^{cal},50$$

Remarque III. — *La pipéridine, qui, d'après les recherches de M. Ladenbourg, est une sorte de base saturée*

à chaîne fermée, possède exactement les allures d'une amine grasse secondaire. Elle agit sur le tournesol ; sa chaleur de dissolution est plus grande, sa chaleur de neutralisation moindre que les données correspondantes de l'amylamine. Elle se rapproche par ces propriétés de la diamylamine, si l'on s'en rapporte à l'analogie des homologues inférieurs butyliques, propyliques, etc.

Remarque IV. — Considérons maintenant des bases non saturées, c'est-à-dire formées par des radicaux hydrocarbonés dans lesquels les atomes de carbone sont liés par de doubles liaisons. Quand de tels alcalis dérivent de la série grasse, ce sont encore des bases de premier ordre ; mais *leur chaleur totale et leur chaleur de dissolution sont notablement affaiblies.* L'affaiblissement de ces valeurs paraît d'autant plus fort que la formule du radical hydrocarboné s'éloigne davantage de la forme saturée. Ainsi

La benzylamine (heptylamine — 8H) perd 5^{cal} environ sur sa chaleur totale ;
L'allylamine (propylamine — H^2) perd $1^{cal},8$ sur sa chaleur totale.

Remarque V. — *Quand le groupement amidogène est soudé directement à un noyau aromatique, l'expérience nous enseigne que la base devient faible, fût-elle à chaîne fermée comme la pyridine.* La chaleur totale baisse alors notablement.

Tels sont les résultats principaux qui découlent du Tableau précédent ; passons maintenant aux résultats particuliers.

Constitution de la nicotine. — Le Tableau des valeurs thermiques porte à supposer que les deux basicités de la nicotine sont différentes et qu'elles ne doivent pas agir toutes deux sur la teinture de tournesol qui, on le sait, est influencée par la nicotine.

M. Berthelot a établi, en effet, que l'action des bases sur

les réactifs colorés est en rapport avec la chaleur dégagée par la combinaison de l'alcaloïde avec les acides. Or, étant donnée la différence thermique considérable qui existe entre les deux basicités de la nicotine, il est à prévoir que cette base n'agira activement sur le tournesol que par une seule de ses basicités; de sorte que si l'on dose alcalimétriquement cet alcaloïde en présence du tournesol, on n'en décélera que la moitié.

En d'autres termes, *la nicotine est base de premier ordre par une de ses basicités, et base faible par l'autre basicité.*

Cette prévision est assez bien vérifiée par l'expérience directe, c'est-à-dire par la neutralisation d'un poids donné de nicotine par un acide dont le titre est connu. Comme la nicotine dont je me suis servi ne distillait pas rigoureusement à point fixe, j'ai modifié ainsi qu'il suit cette vérification :

Chlorhydrate nicotino-stanneux

$$C^{10}H^{14}Az^2, 2HCl + 2SnCl^2 + H^2O.$$

J'ai obtenu ce composé en ajoutant de l'étain à une solution chlorhydrique de nicotine. Par refroidissement, il se dépose des cristaux blancs, grenus, fusibles à 162°, partiellement décomposables par l'eau. On lave cette matière avec un peu d'eau acidulée, puis on la sèche dans l'air sec. L'analyse indique :

	Pour 100.		Pour 100.
Chlore total (pesée d'AgCl).	33,35 :	la formule exige.	33,77
SnO^2	47,62 :	»	47,70

La concordance est donc satisfaisante entre l'analyse et la composition indiquée par la formule ci-dessus, et la nicotine entraînée dans cette combinaison est incontestablement pure. Ceci posé, prenons $2^{gr},204$ de chlorhydrate nicotino-stanneux, dissolvons ce poids dans 100^{cc} d'eau

environ et précipitons l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré. Filtrons, lavons et dosons l'acide libre par le carbonate de soude titré, vers l'ébullition, en présence de tournesol. La quantité de chlore total renfermée dans nos 2gr,204 de matière est 0,743; la nicotine étant restée dans la solution, nous devrions trouver à l'état d'HCl libre le chlore qui était combiné à l'étain, soit $\frac{4}{6} \times 0,743$. L'essai alcalimétrique accuse 0gr,616, c'est-à-dire sensiblement $\frac{5}{6} \times 0,743 = 0,619$. Donc l'alcaloïde ne neutralise que la moitié de l'acide auquel elle est combinée, quand on use du tournesol comme agent révélateur. L'autre basicité décolore avec peine l'hélianthine quand les dissolutions sont étendues.

Formules. — On peut tenter de pénétrer plus avant dans la constitution de la nicotine. Il convient alors de raisonner par analogies; malheureusement, les points de comparaison thermiques sont bien moins nombreux que les points de comparaison chimiques, les chimistes n'ayant pas l'habitude de déterminer les constantes thermiques.

La nicotine, dans sa basicité de premier ordre, a les allures d'une amine tertiaire de la série grasse : elle possède une chaleur totale et une chaleur de saturation de même ordre; elle agit sur le tournesol. Il est utile d'ajouter que la pipéridine est la seule base fermée qui, se comportant comme une amine grasse secondaire, pourrait donner des amines tertiaires comparables à celles de la série grasse.

D'autre part, l'oxydation transforme la nicotine en acide nicotianique; donc cette base renferme un noyau pyridique ou un noyau pipéridique avec soudure hydrocarbonée en position para.

La préexistence d'un noyau pyridique conduit forcément à une formule analogue à celle d'Andréoni

$$AzC^5H^4-C^3H^6Az\begin{matrix}\diagup CH^2 \\ \quad | \\ \diagdown CH^2\end{matrix},$$

puisque le second groupement basique est celui d'une amine tertiaire. La formule d'Andréoni est aujourd'hui rejetée, parce qu'elle ne rend pas compte du pouvoir réducteur de la nicotine. Sans insister, on peut remarquer que, au point de vue thermique, une telle formule n'est pas complètement satisfaisante; car la nicotine possède une forte chaleur de dissolution, et la présence des deux groupements non saturés qui entrent dans la formule d'Andréoni affaiblirait notablement cette importante donnée thermique, conformément à la remarque IV.

Reste donc l'hypothèse d'un groupement pipéridique. Les dérivés de la pipéridine étant des bases fortes, il est permis d'affirmer que le second atome d'azote de la nicotine ne se trouve pas dans une chaîne longue, puisque la seconde basicité de cet alcaloïde est très faible; par conséquent, ce second atome d'azote est englobé dans une chaîne fermée.

La formule suivante, indiquée dans les dictionnaires de Wurtz et de Beilstein, ne paraît pas s'accorder avec diverses données physiques

H C — H-C^2H^5 C

H C — C — C H^2

Az — C — C H^2

C H — Az

Nous ne possédons pas, il est vrai, d'indication thermique touchant les bases diatomiques dérivées de la pyridine par substitution de AzH^2 à H; mais l'exemple des toluènes diamines montre, d'une part, que la soudure directe du radical amidogène à une chaîne fermée n'engendre pas de base forte; d'autre part, que la plus forte basicité des diamines ainsi constituées ne dépasse pas sensiblement celle de l'aniline, c'est-à-dire celle de la base

mono-atomique génératrice. Il est alors probable, par analogie, que le composé $AzC^5H^4-AzH^2$ n'aurait pas une basicité beaucoup plus forte que celle de la pyridine génératrice qui, d'après mes recherches thermiques, est faible. *A fortiori,* si, au lieu de AzH^2, on soude directement au noyau pyridique un radical alcalin non saturé, et partant affaibli, on obtiendra un corps à basicités faibles. Or, tel est précisément l'inconvénient de la formule précédente. Le schéma

C^2H^5
H^2 C C
H^2 C C C H
H Az C C H
C
H^2 Az

ne serait pas sujet à la même critique, parce que le second atome d'azote est fixé à une base forte qui peut s'en trouver affaiblie, mais pourtant rester encore de premier ordre.

Ces formules à double liaison naphtalique sont sujettes à une autre objection physique : elles représentent vraisemblablement des corps peu solubles, et la nicotine est très soluble ; on sait, en effet, que les liaisons naphtaliques affaiblissent la solubilité, au point que la quinoléine est insoluble, la pyridine étant extrêmement soluble.

Ces raisons physiques ne sont point contredites par la Chimie ; car, par oxydation de la nicotine, même par le permanganate froid, on ne trouve ni les acides dicarbopyridiques, ni l'acide tricarbopyridique, ni les isomères de l'acide nicotianique que fait prévoir une formule de constitution à double liaison.

La distillation sèche de la nicotine ou de certains de ses sels engendrant du pyrrol, une collidine, une lutidine, le schéma suivant ne serait pas contraire à ces faits ; il expli-

querait la formation exclusive de l'acide nicotianique par oxydation

H — CH^2 — C CH

C

H^2C CH^2

H^2C CH^2 C CH

Az AzH

Ce schéma rendrait compte aussi des résultats thermiques : il montre que la pipéridine est devenue base tertiaire, ce qui explique la forte basicité et la faible chaleur de neutralisation de la nicotine; quant à la faiblesse de la seconde basicité, la présence du groupe pyrrolique l'explique amplement.

L'hypothèse que la nicotine résulte de la soudure d'une molécule de pyridine à une molécule de pipéridine n'est pas contraire aux phénomènes d'oxydation; elle n'est peut-être pas non plus en désaccord avec les données thermiques, car l'exemple des quinones et celui de la saturation des phénols par les alcalis montrent que les atomes d'hydrogène en position para ont des propriétés voisines. Il n'est pas alors impossible qu'une substitution en position para (par rapport au groupe AzH) dans la pipéridine produise le même effet thermique qu'une substitution dans le groupe AzH lui-même. Les données manquent pour trancher cette question et assigner une formule certaine à la nicotine.

Je ne m'étais pas d'ailleurs proposé de donner une formule de constitution définitive à la nicotine; je voulais seulement, à la suite de MM. Berthelot et Werner, montrer que la Thermochimie permet de pénétrer par des voies variées dans la constitution intime de la matière des composés aromatiques.

SUR L'INCINÉRATION DES MATIÈRES VÉGÉTALES;

PAR M. G. LECHARTIER.

L'incinération des matières végétales est une opération délicate quand on veut éviter toute perte de substances minérales, soit par entraînement mécanique, soit par volatilisation. Aussi des savants tels que M. Berthelot et M. Schlœsing ont-ils cru devoir conseiller des précautions spéciales.

M. Schlœsing carbonise lentement dans une atmosphère de gaz acide carbonique la substance préalablement desséchée et brûle à l'aide d'un courant d'oxygène le charbon qui reste comme résidu de cette première opération. On peut ainsi effectuer la carbonisation à une température très basse, et c'est seulement pendant le temps relativement court où le charbon brûle dans l'oxygène que tous les points de la masse se trouvent successivement portés à une température assez élevée.

M. Berthelot opère l'incinération dans un courant d'oxygène, en prenant le soin de faire passer les produits de la combustion sur une colonne de carbonate de soude ou de potasse portée au rouge sombre.

Ces précautions paraissent prévoir des pertes possibles et l'on doit se demander si, en dehors des substances qui, comme les chlorures, émettent des vapeurs sensibles à la température du rouge, des corps tels que le soufre et le phosphore ne peuvent pas, pendant la décomposition de la matière végétale, former avec le carbone et l'hydrogène des composés pyrogénés volatils; si les phosphates chauffés en présence du charbon et de la silice ne donnent pas des vapeurs de phosphore dont une partie se trouverait ainsi

perdue pour l'analyse. Nous avons pensé qu'il était utile de rechercher si l'on peut effectuer une incinération à l'air libre sans perte de matière, et de déterminer quelle peut en être l'importance dans le cas où ces pertes se produiraient nécessairement. Cette question est intéressante, non seulement au point de vue des recherches futures, mais aussi au point de vue des travaux antérieurs émanant de savants éminents dont le nom fait autorité. Doit-on continuer à accepter les conséquences considérées comme acquises à la Science et reposant sur des analyses dont le point de départ a été une incinération?

Dans toute incinération, deux faits se produisent :

1° La carbonisation avec dégagement de vapeur d'eau, de gaz carburés, de goudron et de produits volatils divers.

2° La combustion partielle de ces vapeurs et la combustion complète du charbon qui enveloppe chaque fragment de végétal après disparition de toute matière volatile. Pendant cette dernière partie de l'opération, les phosphates sont chauffés pendant un temps plus ou moins long, au contact du charbon et en présence de la silice, à des températures qui peuvent varier beaucoup avec les opérateurs.

Suivant les conditions de l'expérience, ces deux phases se produisent soit successivement, soit simultanément; mais même dans le cas où la substance est chauffée dès le début dans un tube en présence de l'oxygène, ce gaz n'arrive jamais en quantités suffisantes pour rendre nulle la distillation des matières goudronneuses et pour brûler toutes les vapeurs combustibles qui prennent naissance. Toujours l'opération se termine par la combustion d'un excès de charbon qui brûle plus ou moins lentement, selon l'état d'agrégation de la substance et sa constitution. Les matières analogues à celles qui constituent les graines subissent, pendant la carbonisation, une sorte de fusion, deviennent

compactes et perdent toute porosité. Dans d'autres cas, le végétal conserve sa forme primitive et se creuse d'une multitude de canaux dont les parois offrent à l'oxygène une surface de contact beaucoup plus considérable. La combustion du charbon s'effectue plus rapidement et à plus basse température; elle est toujours plus complète.

Nous avons étudié séparément les deux parties du phénomène au point de vue des pertes possibles en soufre et en phosphore. Nous avons opéré sur des graines, blé et sarrasin, sur des plantes entières, ajonc et froment coupé au moment de la floraison, sur des tubercules de topinambour et sur de la paille de sarrasin.

1° *Carbonisation du végétal.* — La matière a été chauffée dans une petite cornue en platine dont le chapiteau s'adapte à la panse par simple frottement. Le col de la cornue était relié par un bouchon de liège à un récipient refroidi, dont la seconde tubulure communiquait avec un tube à boules contenant de l'acide azotique concentré; à l'aide d'une trompe à eau, on produisait une aspiration régulière afin d'éviter tout excès de pression dans l'appareil et perte de vapeurs aux points de jonction de la panse et du chapiteau. Pour empêcher l'échauffement du col de la cornue, on l'avait entouré d'une bande de toile sur laquelle on faisait couler un léger filet d'eau.

Dans cette aspiration, on entraîne non seulement les gaz qui prennent naissance dans la carbonisation, mais aussi l'air qui pénètre dans la cornue aux points de raccordement de ses deux parties. Malgré l'introduction d'une certaine quantité d'air dans l'appareil, il n'y a pas combustion d'une proportion notable de vapeurs. Aussi recueille-t-on dans le récipient beaucoup de goudron, tandis que l'acide azotique se colore fortement au contact des gaz qui le traversent.

La panse de la cornue était chauffée à l'aide d'un fort bec de Bunsen dont on élevait successivement la flamme, de

manière à obtenir des températures graduellement croissantes jusqu'au rouge. A la fin de l'opération, on chauffait la matière carbonisée à une température plus élevée qu'il n'est nécessaire dans une incinération à l'air libre.

Au début de ces expériences, nous avions carbonisé la substance végétale dans une nacelle placée au milieu d'un tube de porcelaine que l'on portait au rouge sombre. Le tube était directement en communication avec le récipient employé pour condenser les vapeurs. Nous avons eu recours à une cornue en platine, afin de pouvoir chauffer à la fois une quantité de matière plus considérable et éviter les condensations de goudron dans le tube de porcelaine.

Quel que soit le mode opératoire adopté, les liquides condensés et recueillis ont été traités pour la recherche et le dosage du soufre et du phosphore. Après addition d'acide azotique et de carbonate de chaux pur, on évapore le liquide jusqu'à sec dans une capsule de platine et l'on calcine pour opérer la combustion complète des matières goudronneuses en présence d'un excès de base. Cette dernière opération doit être effectuée avec précaution si l'on veut éviter les déflagrations et les pertes. Une première calcination ne donne pas toujours un résidu blanc; on peut être obligé de le reprendre par l'acide azotique et de le calciner une seconde fois après dessiccation. On obtient ainsi un mélange de nitrate et de carbonate de chaux. On le dissout dans l'acide azotique étendu, on filtre et l'on partage la liqueur en deux parties. Dans l'une on verse une solution molybdique et dans l'autre de l'azotate de baryte.

Le liquide contenu dans le tube à boules est soumis à un traitement semblable.

Dans ces diverses liqueurs, il s'est formé des précipités de sulfate de baryte, que l'on a recueillis et pesés. Voici les poids obtenus, qui correspondent à 40gr de matière végétale :

	Sulfate de baryte.	Soufre correspondant.
Blé.	gr	gr
Produits liquides — 1re expérience	0,119	0,017
Produits liquides — 2e expérience	0,126	0,018
Produits liquides — 3e expérience avec incinération partielle	0,193	0,028
Blé noir.		
Produits liquides	0,079	0,011
Produits volatils	0,171	0,025
Blé coupé en fleurs.		
Produits liquides	0,015	0,002
Produits volatils	0,119	0,017
Topinambours.		
Produits liquides	0,031	0,043
Produits volatils	0,039	0,056
Ajonc.		
Produits liquides	0,031	0,043
Produits volatils	0,050	0,070
Paille de sarrasin.		
Produits liquides	0,107	0,015

Dans la recherche du phosphore après addition du molybdate d'ammoniaque aux liqueurs acides, on a constaté les résultats suivants :

Grains de blé.	
1re expérience — produits liquides.	Trace de précipité.
1re expérience — produits volatils.	»
2e expérience	»
Blé en fleurs.	
Produits liquides	Pas de précipité.
Produits volatils	Trace de précipité.

Blé noir.

Produits liquides................	Pas de précipité.
Produits volatils................	»

Ajonc.

Produits liquides................	Trace de précipité à peine sensible.
Produits volatils................	Pas de précipité.

Topinambours.

Produits liquides................	Trace de précipité.
Produits volatils................	Pas de précipité.

Dans les cas où il s'est produit quelques traces de précipité jaune dans les liqueurs, on l'a redissous dans l'ammoniaque et l'on a ajouté à la solution du nitrate de magnésie. Toutes les fois qu'on a opéré seulement sur le précipité jaune provenant d'une opération effectuée sur 40^{gr} de matière végétale, on n'a pas obtenu de précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

On a recueilli sur le même filtre les précipités produits dans six opérations successives et on les a redissous ensemble. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est devenu sensible et s'est élevé à 1^{mgr}. Ce poids représente la perte en phosphore produite dans la carbonisation de 120^{gr} de matière.

Pour vérifier les résultats précédents en ce qui concerne le phosphore, on a varié les expériences.

La cornue en platine utilisée précédemment a été adaptée à un tube en platine contenant une colonne de carbonate de soude suivie d'une colonne de chaux pure. Par son autre extrémité le tube communiquait avec un flacon condenseur, et enfin celui-ci était suivi d'un tube à boules renfermant de l'acide azotique concentré. A l'aide d'une trompe, on aspirait les produits de la carbonisation qui passaient successivement sur le carbonate de soude chauffé

au rouge naissant et sur la chaux vive, qui était maintenue au rouge vif. Même dans ces conditions, on voit de l'eau et du goudron se condenser dans le flacon, et l'acide azotique se colore dans le tube à boules. Le carbonate de soude reste imprégné de goudron, et la chaux, en grande partie transformée en carbonate, retient des produits pyrogénés que laisse le goudron surchauffé.

Le carbonate de soude et la chaux ont été recueillis et dissous dans l'acide azotique ; on a réuni à la solution les liquides goudronneux du flacon et l'acide azotique de tube. On a opéré la combustion complète des produits dégagés dans la carbonisation, et après avoir dissous le dernier résidu dans l'acide azotique, on a précipité par le molybdate d'ammoniaque les petites quantités d'acide phosphorique que pouvait contenir la solution. Le précipité recueilli a été transformé en phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans la carbonisation de 80^{gr} de grains de blé, on a obtenu

Pyrophosphate de magnésie ...	$0^{gr},002$
Acide phosphorique..........	$0^{gr},00128$

Ce blé renfermait un poids de phosphore correspondant à 0,7 pour 100 d'acide phosphorique, ce qui représente $0^{gr},560$ d'acide phosphorique pour 80^{gr}. La perte par volatilisation a été de $\frac{1,28}{560}$, soit environ les deux millièmes de la quantité de phosphore existant dans la matière végétale. C'est une proportion négligeable en présence des erreurs inhérentes à tout procédé de dosage et des différences qui peuvent exister dans la composition des graines d'une même récolte.

2° *Combustion du carbone.* — Des grains de blé carbonisés dans l'expérience précédente ont été placés dans une nacelle de platine, et celle-ci a été introduite dans un tube de platine contenant à son extrémité une colonne de chaux pure. On a porté la chaux au rouge et l'on a fait passer dans

le tube un courant d'oxygène pendant que la matière était maintenue au rouge sombre. Il est facile de suivre les progrès de la combustion. Au début, l'oxygène est entièrement transformé en acide carbonique, et peu à peu la proportion de ce dernier gaz diminue jusqu'à ce que le gaz dégagé présente à peu près les caractères de l'oxygène pur. En deux opérations on a fait passer sur la même colonne de chaux les produits de la combustion du charbon de 25gr de blé carbonisé.

La chaux a été dissoute dans l'acide azotique, et la solution n'a pas donné de précipité sensible de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dans ces expériences, il est nécessaire de vérifier si la chaux, le carbonate de chaux et le carbonate de soude employés ne contiennent pas de petites traces d'acide phosphorique.

3° *Dans des expériences mixtes*, où la carbonisation était suivie d'incinération partielle, on est arrivé à des résultats identiques aux précédents.

Nous avons cherché à recueillir autant que possible les gaz et les vapeurs qui se dégagent d'une matière végétale dans les conditions mêmes où nous opérons d'ordinaire son incinération.

La capsule de platine contenant la matière végétale était placée au centre d'un têt en terre que l'on chauffait progressivement sur un fourneau à gaz. Au-dessus du têt, on suspendait un entonnoir renversé, de diamètre supérieur à celui de la capsule, de manière à laisser entre sa surface interne et le pourtour de cette dernière un certain intervalle. La douille de l'entonnoir était réunie par un tube en verre avec l'une des extrémités d'un tube en platine contenant une colonne de carbonate de soude pur et sec que l'on maintenait au rouge sombre.

L'autre extrémité du tube était reliée à un flacon tubulé et, à l'aide d'une trompe, on aspirait les gaz et les vapeurs

qui s'élevaient dans l'entonnoir, de manière à faire passer dans le tube et dans l'appareil la majeure partie des produits de la carbonisation et de la combustion de la matière végétale.

On chauffait le têt progressivement, de manière à régler le dégagement des vapeurs d'après la force de l'aspiration et, après cessation du dégagement des produits de carbonisation, on continuait à chauffer de manière à effectuer une incinération plus ou moins complète du charbon.

Des matières goudronneuses et de l'eau viennent se condenser jusque dans le flacon, et le carbonate de soude en est imprégné dans sa masse. Le contenu du tube et celui du flacon ont été traités par l'acide azotique et incinérés. On a pris soin d'y joindre les matières noires qui, dans ces expériences, restent adhérentes au verre, soit à la surface interne de l'entonnoir, soit dans les tubes de communication.

Dans le cas de l'emploi du carbonate de soude, la combustion des goudrons s'opère facilement au contact du nitrate de soude, qui est en partie transformé en azotite.

On a opéré avec du blé, du sarrasin et de l'ajonc. Dans plusieurs expériences, on ne les a carbonisés qu'après les avoir imprégnés d'une solution de nitrate de chaux contenant un excès de chaux en suspension, ou après les avoir mélangés intimement à un lait de chaux au vingtième. On arrose la matière avec quelques centimètres cubes de lait de chaux. On prend un volume suffisant pour humecter toute la masse, on fait sécher et l'on effectue la carbonisation comme précédemment. L'addition de la chaux a pour effet de mettre toutes les parcelles de matière végétale en contact avec une base puissante, capable de retenir toute trace de matière acide, d'annuler l'action de la silice sur les phosphates en présence du charbon, d'empêcher la fusion des cendres et de conserver plus de porosité à la matière à incinérer.

L'emploi d'une solution de nitrate de chaux, additionnée de chaux, peut avoir des inconvénients dans la carbonisation des graines, en donnant naissance à des déflagrations accompagnées de perte de matière. Nous avions été conduit à essayer cette solution, parce qu'elle nous a rendu de bons services dans l'incinération des engrais riches en substances organiques.

Dans tous les cas, les traces de précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque sont identiques par leur poids à celles que nous avons signalées dans les expériences précédentes.

Enfin il nous a paru utile de doser l'acide phosphorique dans un même végétal : 1° en l'incinérant à l'aide de l'oxygène dans un tube contenant une colonne de carbonate de soude; 2° en l'incinérant à l'air libre dans une capsule de platine; 3° en l'incinérant après l'avoir mélangé à un lait de chaux et l'avoir fait sécher.

Nous donnons les proportions d'acide phosphorique trouvées pour 100 parties en poids de matière végétale :

	Incinération dans un tube à l'aide de l'oxygène.	Incinération à l'air libre.	Incinération à l'air libre en présence de la chaux.
Grain de blé.......	0,777	0,767	0,773
Sarrasin...........	0,633	0,646	0,651
Blé coupé en fleur...	0,384	0,389	0,389
Ajonc.............	0,235	0.235	0,237

Les différences existant entre ces résultats sont de l'ordre des erreurs possibles d'expérience et des variations de composition que l'on peut observer entre deux échantillons distincts d'un même végétal.

En résumé, il résulte de ces essais que, dans la carbonisation d'un végétal et dans son incinération, il y a perte notable de soufre entraîné dans des combinaisons volatiles dont une partie peut se condenser à l'état liquide, à la tem-

pérature ordinaire. Des précautions spéciales sont nécessaires pour le dosage du soufre.

Dans des conditions identiques, lorsqu'on évite tout entraînement mécanique de matières solides par les vapeurs et les gaz qui se dégagent pendant l'incinération et qu'on opère à une température aussi peu élevée que possible, il ne se produit pas de pertes de phosphore suffisantes pour altérer l'exactitude des résultats, et les dosages effectués sur des cendres obtenues par une incinération à l'air libre, opérée avec soin, doivent être acceptés comme rigoureux.

Mode opératoire. — Voici le mode que nous avons adopté dans nos incinérations à l'air libre.

La capsule en platine contenant la substance végétale est placée sur un têt en terre que l'on chauffe à l'aide d'un fourneau à gaz. La capsule est recouverte d'un entonnoir en verre renversé que l'on maintient légèrement soulevé au-dessus du têt. On chauffe graduellement, en n'employant au début qu'une flamme aussi faible que possible, de manière à obtenir un dégagement lent et régulier de vapeurs. Quand le dégagement des vapeurs a cessé, on chauffe un peu plus fortement, pour que la matière soit portée au rouge naissant dans tous les points de la capsule. On complète ainsi la carbonisation de la matière organique. On lave ensuite le charbon à l'eau chaude en décantant la solution sur un filtre en papier ne laissant pas de cendres. Trois ou quatre lavages suffisent. Cette opération a pour but d'enlever les sels solubles de potasse qui, par leur fusion, rendent la combustion du charbon lente et souvent incomplète. On reporte dans la capsule le filtre avec son contenu, on sèche et l'on chauffe au rouge naissant. La carbonisation s'effectue alors assez rapidement. On réunit les liqueurs de lavage aux cendres, on évapore à sec et l'on pèse; ou bien on traite le tout par l'acide azotique pour en faire l'analyse.

Le traitement par l'acide fait apparaître quelquefois de petites parcelles de charbon; il est utile de les séparer par une filtration et de les incinérer pour en réunir les cendres au reste de la matière. Ce charbon contient encore de l'acide phosphorique, malgré les lavages avec des liqueurs acides. Ainsi, dans une opération, le charbon resté après incinération de 10^{gr} de blé a fourni $2^{mm},5$ de pyrophosphate de magnésie correspondant à $1^{mm},6$ d'acide phosphorique.

Quand on veut avoir exactement le poids des cendres, il faut retrancher du poids obtenu le poids du charbon recueilli et y ajouter le poids des cendres laissées par son incinération. Quand il n'est pas nécessaire de déterminer la quantité de cendres fournie par un végétal, ces dernières pesées deviennent inutiles.

Si l'on incinère un végétal spécialement pour le dosage de l'acide phosphorique, on ne peut que recommander de mélanger au préalable la matière avec un lait de chaux pure et de la faire sécher pour procéder ensuite à la carbonisation.

SUR LA FIXATION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE PAR LA TERRE ET LES VÉGÉTAUX;

PAR M. BERTHELOT.

On enseignait partout, il y a quelques années, que l'azote libre de l'atmosphère ne joue aucun rôle en végétation ni en agriculture. C'était la doctrine classique, à part quelques protestations isolées. A l'heure présente, cette doctrine paraît abandonnée. Ce changement dans l'opinion des savants a été provoqué, qu'il me soit permis de le rappeler, par mes recherches poursuivies depuis sept ans, tant sur la terre nue que sur la terre pourvue de végétaux, avec un enchaînement méthodique, une variété d'expériences et une multiplicité de contrôles qu'il ne m'appartient pas d'apprécier. Mes recherches en ont suscité d'autres, qui en ont vérifié les résultats généraux, en même temps qu'elles conduisaient à des découvertes originales.

L'influence des Légumineuses, affirmée depuis si longtemps par M. G. Ville, a été retrouvée, avec une signification imprévue, par mes travaux et par ceux de MM. Hellriegel et Willfarth, exécutés parallèlement.

Les uns et les autres, aussi bien que ceux de M. Dehérain et de M. Joulie, ont établi la fixation simultanée de l'azote par la terre végétale.

J'ai montré que cette fixation s'opère sous l'influence de certains microbes, et MM. Hellriegel et Willfarth, ainsi que M. Bréal, ont confirmé et précisé le rôle de ces microbes, en tant que donnant lieu à une véritable symbiose, ou vie commune à la terre et à la plante. Enfin j'ai établi que certaines terres nues (c'est-à-dire pourvues de leurs microbes), sables argileux d'abord, puis terres végétales proprement dites, avaient la faculté de fixer l'azote,

aussi bien en l'absence des végétaux supérieurs qu'avec le concours des Légumineuses : mes expériences sur ce point ont été répétées avec succès par M. Frank, de Berlin ; par M. Pichard et, d'une manière plus décisive encore, par M. Tacke (¹).

Toutes ces découvertes et observations sur la terre et sur les êtres vivants qui s'y développent portent sur des phénomènes connexes, que j'ai étudiés simultanément sur la terre nue, sur ses microbes et sur les végétaux supérieurs; phénomènes qu'il n'est pas possible de traiter comme indépendants les uns des autres et dont l'ensemble et la concordance mettent au-dessus de toute contestation le fait fondamental de la fixation de l'azote libre de l'atmosphère par le concours des matières minérales et des êtres vivants. J'en réclame l'initiative, sans méconnaître ni l'importance des travaux d'autres expérimentateurs, ni les points qui restent à éclaircir avec le concours du temps.

RECHERCHES NOUVELLES SUR LA FIXATION DE L'AZOTE PAR LA TERRE VÉGÉTALE ET LES PLANTES ET SUR L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ SUR CE PHÉNOMÈNE ;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai poursuivi en 1889, dès que la saison favorable à la végétation l'a permis, mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre, en m'efforçant d'en définir de plus en plus exactement les circonstances. J'ai étudié surtout l'influence de l'électricité sur cette fixation, tant en présence qu'en l'absence des végétaux supérieurs.

(¹) *Landwirthschaftliche Jahrbücher*, p. 439; 1889.

Rappelons d'abord que, sous l'influence des fortes tensions électriques, et indépendamment de l'étincelle, la plupart des composés organiques absorbent l'azote libre, dès la température ordinaire ([1]). Cette fixation a lieu notamment avec la cellulose et les hydrates de carbone, même sous l'influence d'un potentiel fixe et de faibles tensions. Mais, tandis qu'elle est rapide et énergique sous l'influence des grands potentiels, elle exige plusieurs mois pour accumuler de faibles doses d'azote sur le papier et sur la dextrine, lorsqu'on opère avec des potentiels peu élevés, comparables à ceux de l'électricité atmosphérique normale.

Il n'est pas facile d'imiter les actions de ce genre et de reproduire les conditions exactes où elles sont susceptibles de s'exercer dans la nature, sur la terre, sur les microbes qui la peuplent et sur les végétaux qui s'élèvent à sa surface. Les conditions auxquelles je me suis arrêté dans les essais actuels ont consisté à placer la terre seule et la terre avec plantes dans un champ électrique, en maintenant, au moyen d'une pile ouverte, une différence de potentiel constante entre la terre, d'une part, et, d'autre part, la surface extérieure du champ électrique, limitée par des feuilles métalliques, étain et toile de fils de cuivre. Les dispositions adoptées seront décrites tout à l'heure. Ces conditions sont loin d'être les seules que l'on puisse imaginer, ni peut-être les plus favorables. Mais elles m'ont paru se rapprocher autant que possible de celles où s'exerce l'influence normale de l'électricité atmosphérique La plupart des essais exécutés jusqu'à ce jour l'ont été par des procédés tout différents et qui n'ont qu'un rapport éloigné avec les conditions ordinaires de la végétation dans la nature.

([1]) *Voir* le résumé de mes expériences dans l'*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 383.

A l'origine, l'abbé Nollet, suivi en cela par la plupart des expérimentateurs, se bornait à produire au travers de la plante et par ses extrémités l'écoulement de l'électricité fournie par une machine ordinaire. Dans ces conditions, l'évaporation est fort activée; peut-être aussi certaines fonctions de la plante. Mais si ces conditions ont quelque ressemblance avec l'action électrique exercée sur les plantes en temps d'orage, elles n'ont au contraire qu'une analogie fort éloignée avec l'action normale de l'électricité atmosphérique, agissant par de faibles tensions et sans faire intervenir cet écoulement énorme de fluide qui se produit pendant l'action d'une machine.

On a encore essayé de faire passer le courant électrique d'une pile, soit à travers la terre où se développent les plantes, soit à travers les plantes elles-mêmes. M. A. Gautier a annoncé qu'il avait entrepris des essais dans cette direction. Quel qu'en puisse être l'intérêt, ils s'appliquent à des conditions spéciales et étrangères aux phénomènes naturels; car le courant de la pile développe sur son passage des réactions d'électrolyse et donne lieu à des oxydations et à des réductions d'un caractère tout particulier, lesquelles n'ont pour ainsi dire rien d'analogue avec ce qui se passe dans la végétation normale d'une plante.

La condition qui m'a paru se rapprocher le plus de celles où agit l'électricité atmosphérique normale consiste à opérer au sein d'un champ électrique, dont les limites offrent une différence de potentiel déterminée et au milieu duquel on effectue le développement de la plante : cette condition n'avait pas, à ma connaissance, été réalisée jusqu'à ce jour.

J'ajouterai que je ne me suis pas attaché spécialement à rechercher si une plante offre une apparence de développement plus rapide ou plus avancé sous l'influence de l'électricité, phénomènes dont la définition est vague et incertaine. Mais j'ai examiné si la plante et la terre fixent,

sous l'influence de l'électricité, une dose d'azote supérieure à celle qu'elles peuvent fixer dans des conditions similaires sans électricité, phénomène susceptible d'une mesure exacte et d'une définition précise.

Les résultats observés paraissent positifs : je les exposerai tels quels et sans prétendre en tirer des conclusions trop étendues, spécialement en ce qui touche les questions suivantes, sur lesquelles ils fournissent cependant des indications intéressantes :

L'électricité agit-elle en fixant directement l'azote sur les principes organiques du sol, indépendamment de la vie des êtres qu'il renferme, comme elle le fait sur les hydrates de carbone? Cela ne se concevrait guère : en effet, du moment où les principes immédiats de certains êtres organisés servent de support à l'azote, la fixation de cet élément devient corrélative de la formation des principes azotés par les êtres vivants eux-mêmes.

L'électricité agit-elle dès lors uniquement en activant la vitalité des microbes du sol? ou bien la vitalité des végétaux supérieurs ? Enfin, ces diverses actions s'exercent-elles simultanément ?

Sans m'arrêter davantage à cette discussion, je vais exposer mes observations.

Je décrirai d'abord les dispositions que j'ai adoptées pour placer la plante et la terre dans un champ électrique défini. Ces dispositions sont relatives :

1° Aux terres employées;

2° Aux vases qui les renfermaient, pots et cloches;

3° Aux plantes qui s'y sont développées;

4° Aux appareils électriques;

5° A la circulation de l'air, à l'arrosage, à l'introduction de l'acide carbonique.

1° Terres mises en expériences.

On a opéré sur deux terres différentes, l'une à peu près saturée d'azote ($1^{gr},702$ par kilogr.); l'autre plus pauvre ($1^{gr},218$ par kilogr.). Je rappellerai que cette saturation n'est pas définie uniquement par la dose de l'azote, mais par le rapport entre l'azote et la matière organique, qui s'élevait à 30^{gr} ou 40^{gr} environ par kilogramme dans les terres précédentes. Ce carbone doit d'ailleurs appartenir à des composés humiques de formation ancienne et non à un terreau proprement dit, récemment fabriqué et riche en ammoniaque, ou bien encore à un fumier ammoniacal; sinon il est exposé à ne pas renfermer les êtres aptes à fixer l'azote: un semblable terreau ou fumier ammoniacal paraît contraire aux conditions de vie propres à ces microbes. On a pris soin d'extraire les échantillons de terre précédents dans des points du terrain qui n'étaient pas recouverts par une végétation artificielle et intensive, et d'écarter la couche superficielle, riche en débris organiques, au moins jusqu'à une épaisseur de 2^{cm} à 3^{cm}. La préparation de ces terres a eu lieu d'ailleurs conformément aux indications décrites dans mes précédents Mémoires [1].

Analyse. — Voici les résultats obtenus dans leur analyse, analyse effectuée chaque fois sur un échantillon de 20^{gr}, au moyen de la chaux sodée.

Terre n° 1, S. (Pour 1 kilogramme sec.)

Azote organique.......	gr 1,717
	1,671
	1,717
Moyenne.........	$1^{gr},702$
Azote nitrique........	$0^{gr},0076$
Matière minérale (par incinération).......	$946^{gr},9$

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 435 et p. 455 à 459.

Terre n° 2, N. (Pour 1 kilogramme sec.)

Azote organique	1,221 gr
	1,216
Moyenne	1gr,218
Azote nitrique	0gr,0097
Matière minérale (par incinération).......	955gr,6

Argile blanche [kaolin]. (Pour 1 kilogramme sec.)

Azote organique.......	0,0320 gr
	0,0326
Moyenne	0gr,0323
Azote nitrique	0gr,0006

2° Vases.

Les terres ont été disposées dans des conditions différentes, savoir : dans des pots de porcelaine de 282cq de section, en couche épaisse, sous un poids de 2kg à 3kg, — c'est là l'une des conditions favorables pour la fixation de l'azote; — et dans des assiettes, en couche mince, condition où l'azote au contraire ne se fixe guère.

Ces vases ont été placés tantôt à l'air libre, circulant librement (sous abri); tantôt sous de grandes cloches de 50lit environ, hermétiquement closes, bien éclairées, mais protégées contre l'action directe du soleil. On arrosait tous les jours les assiettes placées à l'air libre; ce qui ne les prémunissait pas toujours suffisamment contre les effets nuisibles d'une dessiccation rapide.

Les dessins suivants (*fig.* 1 et 2), exécutés d'après des photographies, donnent une idée de ces deux dispositions.

Je rappellerai aussi les cloches du modèle figuré dans ce

Recueil, 6e série, t. XVI, modèle disposé pour récolter les eaux de condensation.

Fig. 1.



Pot placé sous une cloche.

J'y joindrai encore la figure des grands pots contenant de 40kg à 50kg de terre, employés dans certaines expériences et disposés de façon à recueillir les eaux de drainage (*fig*. 3).

3° Plantes et matériaux organiques mis en œuvre.

Tantôt j'ai opéré sur la terre libre; tantôt je l'ai ensemencée avec diverses Légumineuses, aptes à s'enrichir en azote sous les influences simultanées de la terre et de l'atmo-

Fig. 2.



Pots placés à l'air libre sous un abri.

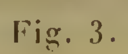
sphère, ainsi qu'il résulte de mes expériences antérieures.

Telles sont la vesce et la jarosse.

Je donnerai ici l'analyse des graines que j'ai mises

en œuvre, au point de vue de leur richesse en azote et

Fig. 3.



Grands pots de 50 litres.

en cendres, analyses faites sur les échantillons mêmes mis en œuvre dans les présents essais.

Graines de vesce.

Sur 100 parties sèches :

Cendres	2,52
Azote	4,62
	4,76
Moyenne	4,69 centièmes.

Graines de jarosse.

Sur 100 parties sèches :

Azote...................... 3,29 centièmes.

Dans certains cas, on a employé une solution nutritive, formée avec un mélange fait à volumes égaux de solution de dextrine, de sulfate de fer, de phosphate de potasse et de sulfate de magnésie, chacun de ces corps étant dissous dans la proportion de 1 équivalent par litre. On plaçait par exemple 8^{cc} du mélange dans le vase mis en expérience. D'après un dosage spécial, 100^{cc} de ce mélange contenaient :

Azote...................... $0^{gr},0044$

On a aussi employé un extrait fait avec froid avec de l'eau pure et une terre renfermant des microbes aptes à fixer l'azote. Cet extrait contenait sur 100^{cc} :

Azote...................... $0^{gr},0033$

Enfin du papier Berzélius, employé comme témoin dans certains essais, contenait, pour 10^{gr} de papier sec :

Azote...................... $0^{gr},0036$

La chaux sodée employée dans les dosages renfermait, pour 50^{gr} :

Azote...................... $0^{gr},00116$

poids qui a été corrigé dans les dosages.

4° Appareils électriques.

Ces appareils avaient pour objet de placer la terre nue, ou chargée de végétation, dans un champ électrique, en maintenant, au moyen d'une pile ouverte, une différence de potentiel constante entre la terre et la surface extérieure du champ, limitée par des surfaces métalliques.

Voici les dispositions adoptées :

Pile. — La pile était constituée par des éléments Leclanché. Ces éléments étaient disposés en tension, dans des boîtes de bois à compartiments, dont le fond était garni de paraffine. Chaque compartiment renfermait un élément. On fermait les boîtes avec un couvercle, de façon à éviter la pénétration de la pluie et de corps étrangers : des ouvertures étaient pratiquées sur les côtés, pour le passage des fils attachés aux deux pôles extrêmes.

Chaque boîte contenait 25 éléments. En assemblant quatre boîtes, on obtenait une pile de 100 éléments. Le potentiel mesuré au début et vérifié chaque jour, à l'aide d'un voltmètre, était de 32 à 33 volts avec la pile de 25 éléments; il était de 132 volts avec la pile de 100 éléments.

On a constaté ainsi que le potentiel, comme on devait d'ailleurs s'y attendre, demeurait constant pendant toute l'expérience, la pile ne travaillant pas d'une manière sensible, mais agissant uniquement par sa tension.

L'action de cette pile ouverte a été appliquée, suivant les cas, à des matériaux contenus dans des pots ou dans des assiettes.

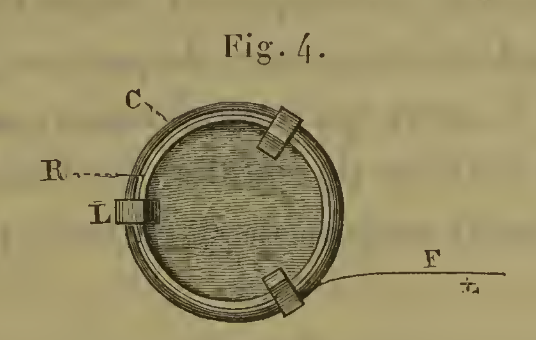
Jonction d'un pôle de la pile avec la terre des expériences. — *Pots sans végétation.* — Je décrirai d'abord les dispositions adoptées dans les cas où j'ai opéré avec la terre renfermée dans un grand pot de porcelaine, semblable à ceux que j'ai décrits et figurés dans un de mes précédents Mémoires [*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 458 et 471. *Voir* aussi le présent volume, p. 442 (*fig.* 3)].

Ce pot était posé sur un gâteau de résine isolant; trois lames de platine équidistantes (L), fixées sur le rebord supérieur du pot (*fig.* 4), plongeaient simultanément dans la terre et la maintenaient au potentiel donné par l'un des pôles de la pile.

Ces trois lames étaient reliées entre elles par une couronne de fil de cuivre rouge (C), appliquée à l'extérieur du pot contre son rebord supérieur, et à laquelle était fixé un autre fil, mis en communication directe avec le pôle de la pile.

La dernière communication était facile à établir quand on opérait à l'air libre. Lorsque le pot était sous cloche,

Fig. 4.



Projection horizontale des lames métalliques.

L, lames de platine. — R, rebord du pot. — C, couronne de fil de cuivre.

on prenait comme dernier fil, à la suite de celui qui continuait la couronne, un petit câble fin entouré de gutta-percha, que l'on faisait sortir de la cloche par un tube de verre, disposé *ad hoc* (*fig.* 5) dans le bouchon qui fermait la tubulure supérieure. On fixait le câble dans ce tube de verre à l'aide d'une certaine quantité de cire rouge, jouant en même temps le rôle d'obturateur, de façon à maintenir la clôture hermétique de la cloche.

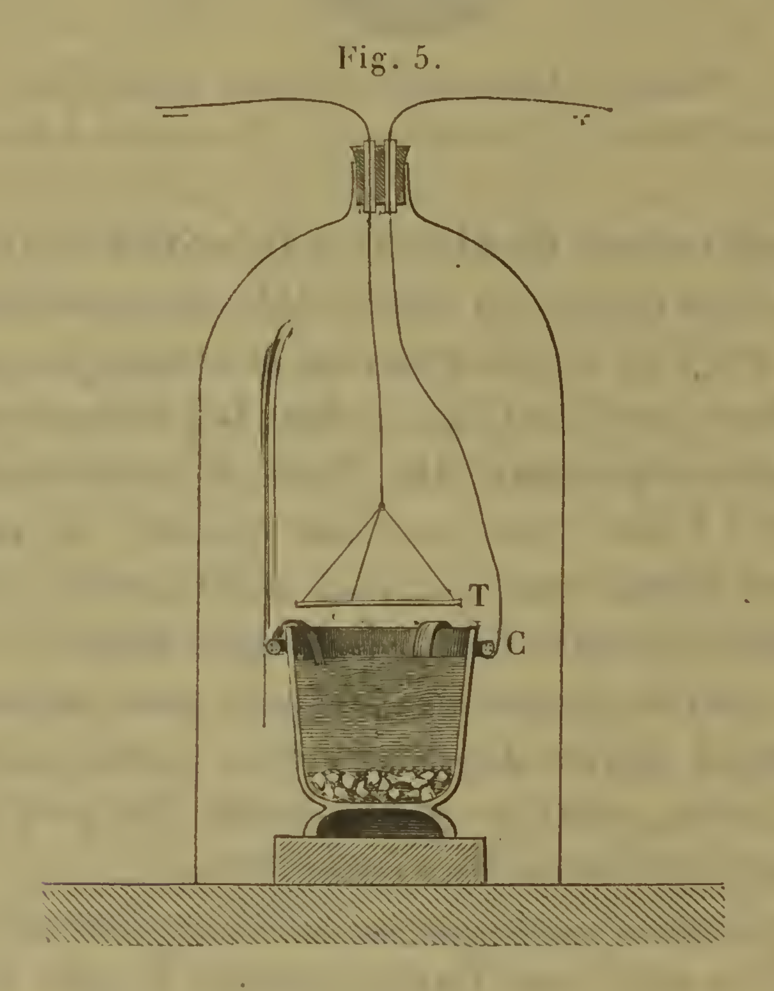
Telle était la disposition adoptée pour mettre la terre au potentiel de l'un des deux pôles : tantôt celui du pôle positif, tantôt celui du pôle négatif. J'ai pris soin d'alterner les expériences à ce point de vue.

Disposition d'un disque métallique placé au-dessus de la terre, et relié avec l'autre pôle de la pile. Formation du champ électrique. — Pots sans végétation. — Quant à l'autre pôle, voici comment on s'y est pris avec la terre nue. Au-dessus de la surface de celle-ci et à la plus petite distance qui fût compatible à la fois avec la tension des fils et avec la nécessité d'empêcher, pendant le maniement des

appareils et dans toute autre hypothèse, le contact direct de la terre et du métal, susceptible de se réaliser accidentellement pendant le cours des expériences, on a placé un disque de toile métallique (T) formé de fils de cuivre rouge aussi fins que possible. On a préféré la toile métallique à une feuille continue du même métal, parce qu'elle empêchait à un moindre degré l'accès de la lumière dans le pot. Cette toile était découpée en forme de cercle, correspondant à la surface supérieure du pot, ou plus exactement à la surface de la terre qu'il renfermait, mais un peu plus petit, de façon à éviter de toucher les bords du pot.

On la maintenait suspendue dans cette position (*fig.* 5),

Fig. 5.



Section verticale du pot, sous cloche.

T, cercle de toile métallique suspendu. — C, couronne de fil entourant le pot et reliée aux lames de platine.

à l'aide d'un système de fils de cuivre, attachés en quatre points diamétraux, opposés deux à deux du cercle, et

réunis ensemble au moyen d'un fil central, lequel était mis lui-même en communication avec le second pôle de la pile.

La communication des fils avec le pôle se faisait directement, quand on opérait à l'air libre; mais, dans les expériences faites sous cloche, on reliait le fil intérieur avec un petit câble entouré de gutta-percha et qui traversait un tube de verre percé dans le bouchon supérieur de la cloche, et fixé dans ce bouchon avec de la cire rouge, comme il a été dit plus haut pour l'autre pôle; il se trouvait à côté du câble mis en communication avec cet autre pôle.

Le dessin ci-contre indique ces diverses dispositions.

On n'a pas figuré dans le bouchon de la cloche, pour simplifier, trois autres trous, munis de tubes de verre, destinés à permettre le renouvellement de l'air et, dans certains cas, l'introduction de l'eau, à l'aide d'un tube mobile plus petit, ou d'un pulvérisateur, suivant les cas.

La distance entre la surface de la terre et celle du cercle de toile métallique, distance qui règle le potentiel, a été en général de 3^{cm} à 4^{cm}. Il n'a pas été possible en pratique de la réduire davantage, à cause des déplacements qui se produisent au moment où l'on ajuste la cloche, son bouchon, ses câbles, etc.

Assemblage de plusieurs vases maintenus au même potentiel. — Ajoutons encore que la même pile peut servir à maintenir à un potentiel constant plusieurs pots, plusieurs assiettes, plusieurs cloches à la fois, à l'aide d'un système convenable de dérivations : ce qui n'a pas d'inconvénients, la pile étant ouverte et ne dépensant rien, ou, plus exactement, ne fournissant que la quantité d'électricité nécessaire pour compenser celle qui se perd lentement, à travers l'air et les autres diélectriques. Seulement il est indispensable, chaque fois que l'on met un nouveau système en rapport avec les pôles par une dérivation spéciale, de vérifier à l'aide du voltmètre que le potentiel demeure

constant, et de faire cette vérification chaque jour : ce qui s'exécute d'une manière fort prompte d'ailleurs. Le moindre contact abaisse ou annule la différence de potentiel; mais la recherche en est alors facile et l'on y remédie aussitôt.

Dispositions relatives aux assiettes. — Un certain nombre d'essais ont été exécutés sur des quantités moindres de terre, placées en couches minces dans des assiettes. Voici les dispositions spéciales à ces essais : elles reposent sur les mêmes principes que les précédents.

Soit d'abord une assiette unique.

On la pose sur un gâteau de résine, destiné à l'isoler; puis on y place la terre. On introduit dans la terre, à des distances angulaires de 120°, trois lames de platine minces, larges de 1^{cm} et longues de 7^{cm} à 8^{cm}, immergées par un bout dans la terre. L'autre bout se replie le long du bord de l'assiette et au-dessous. Là il rencontre une feuille annulaire d'étain, collée à l'avance sur la face inférieure du rebord de l'assiette. On y fixe la lame de platine sur l'étain, à l'aide d'une forte étiquette gommée, ou par tout autre procédé. Sur un autre point de cette couronne d'étain est fixée de même une lame de cuivre mince, flottante au dehors et attachée à un fil de cuivre rouge, placé lui-même en rapport avec l'un des pôles de la pile. La terre de l'assiette est mise ainsi au potentiel de ce pôle.

D'autre part, au-dessus de l'assiette et à la distance la plus petite possible de la terre, sans cependant la toucher, on suspend une feuille métallique circulaire, formée soit avec une toile de cuivre, soit avec une lame pleine du même métal, laquelle est mise en communication par un fil avec l'autre pôle de la pile. Quand on opère à l'air libre, la disposition des fils n'offre aucune difficulté; si l'on opère sous cloche, le dispositif pour y introduire les deux électrodes est le même que pour les pots. Il n'y a là aucune difficulté particulière.

Piles d'assiettes. — Toutefois, en raison du nombre des essais que j'ai dû faire et du caractère limité de mes emplacements, j'ai dû superposer un certain nombre d'assiettes, en forme de pile, soit à l'air libre, soit sous une même cloche. Dans ce cas, voici comment j'opère : une première assiette, inférieure, est déposée sur un support isolant (gâteau de résine circulaire). Les lames et fils métalliques, destinés à déterminer le potentiel de la terre, sont ajustés comme plus haut; à cela près que le fil en communication avec le pôle de la pile est fixé le long d'une sorte de colonne verticale en bois ou en métal (*fig.* 6), qui permet d'y rejoindre successivement les fils analogues, provenant des assiettes superposées.

Mais le disque de métal placé au-dessus de la terre de la première assiette, au lieu d'être libre et flottant, est fixé à l'aide d'une couche de résine fondue au-dessous du fond de la seconde assiette, que l'on peut superposer alors à la première; en évitant d'ailleurs très soigneusement de faire toucher les deux assiettes.

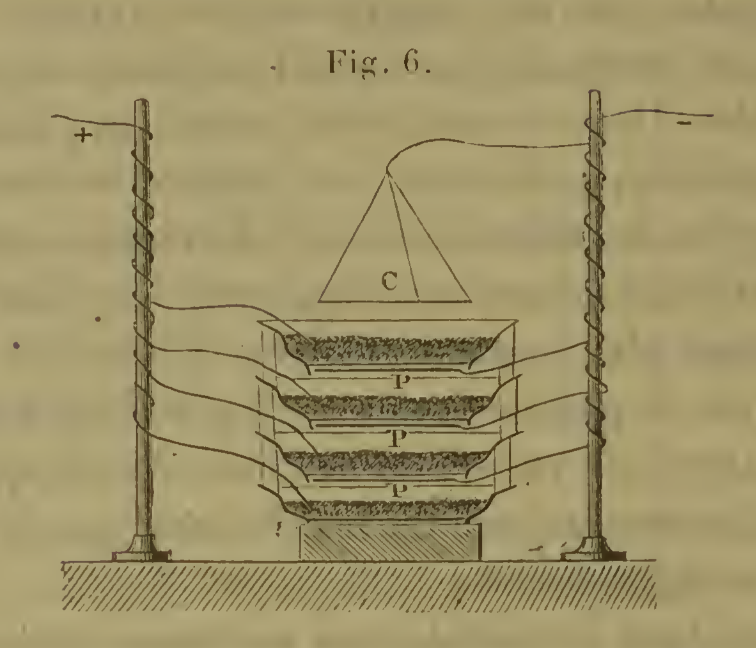
Cette seconde assiette elle-même est portée sur trois fragments de liège taillés, enduits soigneusement de gomme laque et fixés sur le pourtour de la face supérieure de la première assiette.

La seconde assiette, ainsi déposée d'une manière stable au-dessus de la première, dont elle est d'ailleurs parfaitement isolée, reçoit à son tour de la terre et des ajustements semblables. Elle peut servir de support à une troisième assiette, et ainsi de suite indéfiniment.

Une petite colonne latérale supporte tous les fils mis en rapport, d'une part, avec la terre et, de l'autre, avec le pôle positif de la pile. Une autre colonne semblable supporte tous les fils mis en rapport, d'une part, avec les disques métalliques placés au-dessus de la terre, et, de l'autre, avec le pôle négatif de la pile. Au-dessus de la dernière assiette, un

disque métallique demeure suspendu. La figure suivante donne une idée de ces dispositions.

Fig. 6.



Tout ce système peut être disposé à l'air libre, ou bien placé sous une cloche.

Pots avec végétation. — Restent maintenant à décrire les dispositions adoptées pour les pots dans lesquels on a fait développer des végétaux : dispositions plus compliquées, à cause de la nécessité d'éviter le contact des conducteurs métalliques avec une plante dont la forme et la disposition changent incessamment, et en même temps d'assurer l'éclairage de celle-ci, son arrosage, enfin le renouvellement de l'air dans les cloches, toutes les fois que l'on n'a pas opéré à l'air libre.

Ces difficultés sont telles et se renouvellent si fréquemment par les progrès mêmes de la végétation que l'on ne saurait affirmer les avoir toujours complètement résolues. Leur principal inconvénient a été d'obliger à réduire le potentiel du champ électrique, bien au-dessous de ce que l'on avait espéré d'abord, afin de prévenir les contacts de la plante et des parties métalliques.

Voici quelles ont été les dispositions que j'ai été conduit à suivre.

Jonction de la terre avec l'un des pôles de la pile. —

Pots avec végétation. — D'une part, trois lames de platine, équidistantes et fixées sur le pourtour du pot sont immergées dans la terre, et reliées entre elles par un fil circulaire, qui communique lui-même par un fil avec l'un des pôles de la pile : cette disposition est la même que ci-dessus (p. 445).

Mais il y a des différences considérables pour la disposition des surfaces métalliques que l'on met en communication avec le pôle opposé.

Tout d'abord, pour empêcher la plante de s'écarter du pot, au moins tant que sa hauteur ne surpasse pas 2 décimètres, on a disposé un cylindre de verre mince de cette hauteur, ouvert aux deux bouts et posé à sa partie inférieure sur le rebord en forme de bague qui limite le haut du pot.

Quand le pot est parfaitement circulaire, cet ajustement se fait par simple apposition du cylindre, convenablement choisi dans une fabrique de verres ou globes destinés à recouvrir les pendules. Si le pot offre quelque irrégularité, on prend comme base destinée à supporter le cylindre 3 petits morceaux de liège, enduits de gomme laque et collés à la cire sur le rebord même du pot.

Jonction de l'autre pôle avec des surfaces métalliques isolées de la terre. — Formation du champ électrique. — Pots avec végétation à l'air libre. — Cela fait, on fixe, sur le pourtour du pot et selon un plan horizontal situé à 1 ou 2 centimètres plus bas, 3 morceaux de bois ou de liège, enduits de gomme laque et traversés par un fil de cuivre circulaire dont on se sert pour serrer fortement ce système contre la paroi du pot : cela suffit pour les maintenir. Au besoin, on achève de les fixer au moyen de cire rouge. Ces trois morceaux servent alors à supporter un second cylindre de verre, enveloppant le premier annulairement à une distance de 10 à 15 millimètres, cylindre garni avec une feuille d'étain préalablement collée sur toute sa surface intérieure.

En 2 ou 3 points de la feuille d'étain sont appliquées, fixées et maintenues par encollage, entre feuille d'étain et verre, de larges lames de cuivre rouge très minces, quoique douées de quelque rigidité. Ces lames sont reliées par un fil avec l'autre pôle de la pile. Elles le sont en même temps qu'un disque circulaire horizontal, formé par une toile de fils de cuivre rouge et que l'on tient suspendu par des fils de cuivre au-dessus de l'ouverture du cylindre intérieur, afin de compléter autant que possible la fermeture ou plutôt l'investissement du champ électrique. Lorsque la plante, en grandissant, menace d'atteindre ce disque, on le soulève de jour en jour. Il y a là des précautions spéciales et une surveillance continue à observer. En effet, dès qu'une feuille ou autre partie de la plante touche l'armature opposée, il s'établit un courant électrique avec électrolyse, qui détruit la partie végétale par laquelle elle s'exerce. Il faut aussitôt modifier les dispositions, de façon à rompre cette communication.

Ce système est celui que j'ai adopté pour les pots placés à l'air libre.

Champ électrique. — Pots avec végétation, sous cloche. — Sous cloche, le maniement du disque métallique étant trop difficile, j'ai modifié en ce qui le concerne les dispositions précédentes; j'ai garni de feuilles d'étain toute la partie supérieure du dôme de la cloche; et j'ai collé deux longues feuilles étroites de ce métal, verticalement, du haut en bas, l'une vis-à-vis de l'autre. D'autre part, chacune des lames de cuivre mince jointes à l'armature du cylindre de verre extérieur au pot a été repliée à plusieurs reprises sur elle-même, en forme d'hélice, de façon à constituer un ressort, susceptible de s'appliquer par sa propre tension sur l'une des feuilles verticales d'étain. L'armature extérieure se trouve ainsi complétée. Sur les feuilles d'étain d'ailleurs est appliquée, par l'intermédiaire du bouchon de la cloche, un fil de cuivre

qui les met en communication avec un pôle de la pile, pôle opposé à celui qui est joint avec la terre et par conséquent avec les plantes.

Ces dispositions permettent d'effectuer la végétation dans un champ électrique suffisamment défini. Malheureusement, l'étendue du champ ne permet pas de donner à la tension une valeur bien élevée, et en outre les cylindres garnis d'étain et les toiles métalliques diminuent beaucoup la quantité de lumière, par rapport à celle qui arrive aux plantes dans les expériences comparatives faites simultanément sans le concours de l'électricité.

5° Circulation d'air, introduction d'acide carbonique et arrosage.

Circulation d'air. — Le renouvellement de l'air est indispensable pour le succès des expériences sur la végétation. Ce fait est bien connu et je fournirai, dans un Mémoire imprimé à la suite du présent, des faits nouveaux propres à en justifier la nécessité. Il faut même que ce renouvellement soit considérable, et il semble que l'activité de la végétation en dépende jusqu'à un certain point.

Pour les pots situés en plein air, il n'y a point de difficulté : l'air atmosphérique se renouvelant spontanément et apportant en même temps l'acide carbonique nécessaire pour la nourriture de la plante.

Sous cloche, j'ai dû adopter des dispositions spéciales. J'ai construit au voisinage une trompe, capable de faire passer en 1 heure environ 150 litres d'air dans chacune de mes cloches, lesquelles en contenaient 50 seulement. Cet air était puisé à quelques mètres au-dessus d'une grande prairie et traversait un flacon laveur, renfermant de l'acide sulfurique étendu, de façon à le purger des traces d'ammoniaque qu'il pouvait contenir; traces dont l'accumulation d'ailleurs n'aurait, dans aucune hypothèse, pu produire que des effets négligeables, en raison de la petitesse relative

du volume d'air mis en œuvre dans le cours total de l'expérience. Cependant il m'a paru préférable d'en débarrasser l'air. Chaque jour je faisais ainsi passer dans chaque cloche un volume d'air pur, triple de celui qu'elle contenait et qui arrivait vers le centre de la cloche par un tube approprié; l'extraction ayant lieu par un orifice situé à la partie supérieure.

Introduction d'acide carbonique. — Quant à l'acide carbonique, aussitôt le passage de l'air terminé, je faisais pénétrer dans la cloche, vers son centre, un litre environ d'acide carbonique gazeux et lavé dans l'eau : ceci chaque jour également. On obtenait ainsi une atmosphère contenant 2 centièmes environ de ce gaz en volume, ce qui est une proportion favorable à la végétation.

Arrosage à l'air libre. — L'arrosage a été exécuté par les procédés suivants. Quand on opérait à l'air libre, on versait chaque jour (excepté les jours de pluie, où l'air était saturé d'humidité), dans chaque pot, 100^{cc} d'eau distillée; en été, cette affusion était même répétée deux fois. Ceci a été réalisé sur les pots garnis de végétaux, aussi bien que sur ceux qui renfermaient seulement de la terre nue. Dans les assiettes, on a également versé chaque jour 50^{cc} d'eau distillée.

Récolte de l'eau condensée aux parois des cloches. — Sous les cloches, il s'effectuait une distillation lente de l'eau, qui s'échappait de la terre et venait se condenser sur les parois; elle s'y rassemblait à la partie inférieure dans les coupes de verre que j'ai décrites et figurées dans le présent Recueil (ce Volume, p. 494). On la recueillait fréquemment, à l'aide d'un robinet inférieur, et on la soumettait à des analyses, dont le résultat sera présenté ailleurs.

Arrosage sous cloche. — Pour remplacer cette eau éliminée, on introduisait, chaque jour, par l'une des tubulures supérieures de la cloche, la pointe d'un pulvérisa-

teur, au moyen duquel on projetait, à l'état de fine pluie, 10^{gr} ou même 20^{gr} d'eau, suivant les cas.

Lorsque l'évaporation avait été trop active, qu'elle avait dépassé cette mesure, desséché la terre et paru faire souffrir les plantes, — ce qui est arrivé plusieurs fois en été, — j'ai alors versé par l'un des tubes, vers le centre de la cloche, 50^{cc} ou même 100^{cc} d'eau, qui tombait directement sur la terre du pot. On note d'ailleurs avec soin chacune de ces additions faites à l'aide d'une même provision d'eau distillée.

A l'aide de ces dispositions, on peut fournir aux plantes sous cloche l'air, l'eau et l'acide carbonique nécessaires à leur développement.

Le moment est venu d'entrer dans le détail de mes expériences. Je vais d'abord en donner la liste, avec indication des conditions générales où je me suis placé.

I. — Terre nue (contenant des microbes divers).

Deux échantillons de terre ont été employés : l'une, la terre N non saturée d'azote (1^{gr}, 218 par kilogramme sec); l'autre, la terre S, à peu près saturée d'azote (1^{gr}, 702 par kilogramme sec), c'est-à-dire presque incapable d'en absorber une nouvelle dose; en raison principalement de sa composition comme matière organique et surtout d'après les expériences antérieures faites avec cette même terre.

On a opéré par couples d'expériences similaires, l'un des échantillons étant électrisé, l'autre n'éprouvant point d'action électrique spéciale. Le potentiel a été pris tantôt égal à 33 volts, tantôt à 132 volts. Enfin chaque expérience a été faite à la fois et simultanément à l'air libre, sous un abri, conformément à la *fig.* 2 de la page 441, et sous cloche, conformément à la *fig.* 1 de la page 440.

Tous les systèmes ont été expérimentés dans des pots de porcelaine, et un certain nombre dans des assiettes.

Voici la liste méthodique des essais :

N° 107. Terre N; nue, air libre, non électrisée; assiette.
N° 108. Terre N; nue, air libre, électrisée; assiette.

N° 111. Terre N; nue, sous cloche, non électrisée; assiette.
N° 109. Terre N; nue, sous cloche, électrisée; potentiel, 33 volts; pot.
N° 110. Terre N; nue, sous cloche, électrisée; potentiel, 132 volts; pot.

N° 84. Terre S; nue, air libre, non électrisée; pot et assiettes.
N° 87. Terre S; nue, air libre, électrisée, 33 volts; pot et assiettes.

N° 78. Terre S; nue, sous cloche, non électrisée; pot et assiettes.
N° 81. Terre S; nue, sous cloche, électrisée, 33 volts; pot et assiettes.

Donnons le détail de toutes les expériences, sans en omettre aucune.

Première série. — *Terre* N, *non saturée d'azote* (1^{gr},218 *par kilogramme*).

Expériences faites dans des assiettes, sans électricité.

N° 107. *Terre* N. — Assiette, air libre, sous abri, non électrisée.

Durée : du 5 juin au 9 août 1889 (deux mois).

148^{gr} de terre supposée sèche, avec addition de 15^{gr} d'eau au début. On arrose de temps en temps.

	gr
Azote organique initial (¹)	0,180
Azote nitrique initial	0,0015
Azote ammoniacal contenu dans l'eau d'arrosage	0,0007
Somme	0^{gr},182

	gr
Azote organique final	0,177
Azote nitrique final	0,004
Somme	0^{gr},181

Le gain ou la perte a été sensiblement nul, dans ces conditions.

(¹) Par la chaux sodée.

N° 111. *Même terre* N. — Dans une assiette, sous une cloche de 50^{lit}.

Durée : du 5 juin au 10 août.

148^{gr} de terre supposée sèche, avec addition de 15^{gr} d'eau au début.

	gr
Azote organique initial..............	0,180
Azote organique final...............	0,1805

L'azote nitrique final n'a pas été dosé. La dose initiale était $0^{gr},0015$, c'est-à-dire faible ; dans tous les essais analogues, ses variations ont été trouvées minimes.

Gain sensiblement nul, comme au n° 107.

Ainsi, dans les expériences faites sur la terre exposée à l'air libre, ou même sous une grande cloche, en couche mince et soumise à des alternatives de dessiccation et d'humidité, aussi bien que dans tous les essais analogues opérés sans le concours de l'électricité, je n'ai pas trouvé en général de fixation d'azote. Cet effet résulte-t-il d'une oxydation excessive, réalisée dans ces conditions [1] ? ou de quelque autre cause, également capable de faire périr les microbes fixateurs d'azote ? La première opinion me paraît probable ; mais je ne prétends pas la décider entièrement : je me borne à constater le fait.

On remarquera que dans les expériences faites à l'air libre les traces d'ammoniaque que l'air atmosphérique peut contenir n'ont pas concouru à faire varier la dose d'azote dans la terre. On remarquera encore la concordance des résultats obtenus à la fin avec les résultats initiaux et celle des résultats obtenus avec les divers échantillons ; double concordance qui fournit un nouveau contrôle de la précision des méthodes d'analyse et qui rend par là même décisifs les résultats où l'on a observé la fixation de l'azote.

(1) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 484, et t. XVI, p. 487.

Voici maintenant les résultats obtenus avec le concours de l'électricité.

Expériences faites dans des assiettes, avec le concours de l'électricité; air libre.

N° 108. *Même terre* N. — Assiette, air libre, sous abri.

On opère avec électrisation : le potentiel aux limites du champ électrique a été de 33 volts pendant toute la durée de l'expérience. Pôle + à la terre.

Durée : du 5 juin au 9 août 1889 (deux mois). 148gr de terre supposée sèche et 15gr d'eau initiale; on arrose fréquemment.

	gr
Azote organique initial	0,180
Azote nitrique initial	0,0015
Azote ammoniacal de l'eau d'arrosage	0,0007
Somme	0gr,182
	gr
Azote organique final	0,176
Azote nitrique final	0,004
Somme	0gr,180

Gain ou perte sensiblement nul; précisément comme dans les expériences précédentes et sans doute pour les mêmes causes, malgré le concours de l'électricité : l'oxydation excessive et la dessiccation sans cesse reproduite de la terre ayant contrarié la vie des microbes fixateurs d'azote.

Expériences faites dans des assiettes placées sous cloche, avec le concours de l'électricité.

Ces expériences ont, au contraire, donné des résultats positifs. Ils sont d'autant plus concluants qu'ils ont été exécutés sur des assiettes, condition peu favorable d'après

les observations des nos 107, 108 et 111. Si les essais actuels ont réussi, c'est sans doute parce qu'en opérant sous cloche, les assiettes ont pu être maintenues continuellement humectées.

N° 109. *Même terre* N. — Assiette sous une cloche de 50lit. Du 5 juin au 12 août 1889.

148gr de terre supposée sèche + 15gr d'eau au début.

La terre est placée dans un champ électrique, dont les limites offrent une différence de potentiel de 33 volts ; différence vérifiée chaque jour. Le pôle négatif est plongé dans la terre. Air non renouvelé.

Azote organique initial...............	0gr,180
Azote organique final.................	0gr,188

On avait d'ailleurs :

Azote nitrique initial................	0gr,0011
Azote nitrique final..................	non dosé

Le gain en azote, en négligeant l'azote nitrique, s'est élevé à 4,4 centièmes, dans ces conditions.

N° 110. *Même terre* N. — Assiette placée sous cloche. Du 8 juin au 13 août 1889.

Même poids de terre, électrisation avec un potentiel quadruple : 132 volts ; pôle + à la terre.

Air non renouvelé sous la cloche.

	gr
Azote organique initial..................	0,180
Azote organique final, première analyse..	0,1925
» » deuxième analyse.	0,189
Moyenne.............	0gr,190

On avait d'ailleurs :

Azote nitrique initial................	0gr,0011
Azote nitrique final..................	non dosé

En négligeant l'azote nitrique, on aura donc :

Gain en azote : 6, 1 centièmes, dans ces conditions.

Ainsi dans les deux expériences faites sous cloche avec le concours de l'électricité, il y a eu gain d'azote ; malgré la condition défavorable, due à la minceur de la couche de terre dans les assiettes. Enfin le gain le plus fort répond au potentiel le plus considérable.

Deuxième série. — *Terre S à peu près saturée d'azote* ($1^{gr},702$ *par kilogramme*).

Les expériences faites sur des assiettes, avec cette terre disposée en couche mince et qui se desséchait rapidement, ont toutes donné des résultats nuls ou sensiblement nuls ; conformément à ce qui a été signalé plus haut.

Au contraire, les expériences comparatives faites sur des pots, avec la même terre disposée en couche profonde et qui ne se desséchait pas, ont fourni toutes des résultats positifs : résultats peu marqués d'ailleurs, à cause de l'état de saturation approchée de cette terre. Je vais les présenter tous, sans exception. Le poids de la terre (supposée sèche) a été tantôt de $2^{kg},139$, tantôt de $3^{kg},112$. Cette terre a été additionnée avec une dose uniforme de 10 centièmes d'eau. Elle reposait sur un lit de gros morceaux de pierres siliceuses (préalablement passées au four), de façon à y permettre une lente circulation d'air (*fig.* 5, p. 446). La surface de chaque pot était 282^{cq} environ. Dans les pots placés à l'air libre, on arrosait tous les jours avec 50^{cc} d'eau distillée.

N° 84. *Terre* S. — Pot renfermant 2139^{gr} de terre supposée sèche.

On a complété l'eau existante, de façon que la terre en renfermât 214^{gr}.

A l'air libre, sans abri, non électrisé.

Durée : du 18 mai au 23 juillet 1889 (deux mois).

Il a été fait des prises d'échantillons à deux époques successives.

Azote organique initial	gr 3,6431
Azote nitrique	0,0162
Azote ammoniacal de l'eau d'arrosage jusqu'au 13 juin	0,00085
Somme	3gr,661

Le 13 juin, on a prélevé une tranche de terre, dans toute l'épaisseur du centre à la circonférence, c'est-à-dire en forme de secteur; il représentait environ le dixième du poids de la terre. On y a trouvé, pour 100 parties de terre sèche,

Azote organique, première analyse..	gr 1,7340
» deuxième analyse.	1,7544
Moyenne	1gr,7444

Résultat supérieur à la dose initiale (1gr,702 par kilogr.).

En rapportant les résultats par le calcul à la masse totale, on voit qu'elle devait renfermer à ce moment :

Azote organique	3gr,7306
Retranchons l'azote organique initial de la terre et l'azote ammoniacal d'arrosage (1), soit.	3gr,6440
On aura un gain d'azote organique	0gr,0806

c'est-à-dire un gain de 2,2 centièmes; gain minime et qu'on ne saurait garantir absolument.

L'expérience a été poursuivie sur le reste de la terre des pots, mélangée et nivelée de nouveau dans le pot même.

L'azote des eaux d'arrosage, pendant cette seconde période, s'est élevé à 0gr,0026.

(1) L'azote nitrique, faible d'ailleurs, n'avait pas dû diminuer, mais au contraire s'accroître un peu, d'après l'essai fait un mois après. On l'a compté à part.

Le 23 juillet, on a mis fin à l'expérience, et l'on a partagé la terre restante du pot en deux portions : une couche supérieure, qui en formait environ le quart, et une couche inférieure qui formait le reste.

On a trouvé :

Couche supérieure.

Azote organique par kilogramme,	premier essai.	gr 1,7092
» »	second essai..	1,6972
	Moyenne...............	$1^{gr},7032$

Couche inférieure.

Azote organique par kilogramme,	premier essai.	gr 1,7264
» »	second essai..	1,7472
	Moyenne...............	$1^{gr},7368$

On remarquera que la richesse en azote de la surface est moindre que celle des tranches profondes : c'est là un résultat que j'ai déjà constaté à plusieurs reprises et qui est peu favorable à l'hypothèse d'un enrichissement possible de la terre par l'ammoniaque atmosphérique.

A la fin, cette terre renfermait, dans sa totalité :

Azote nitrique final : $0^{gr},031$;

Au lieu de : azote nitrique initial : $0^{gr},016$;

c'est-à-dire qu'elle ne s'était nitrifiée que dans une faible proportion.

En rapportant les résultats aux poids respectifs des deux couches, on trouve, pour la composition moyenne de la terre du pot, à la fin de l'expérience, par kilogramme :

Azote organique .... $1^{gr},7284$

Si l'on y joignait l'azote nitrique, on aurait $1^{gr},744$.

La terre initiale renfermait, par kilogramme :

Azote organique .... $1^{gr},702$

Elle a gagné, par arrosage : $0^{gr},0015$.

En déduisant ce nombre et l'azote nitrique, on trouve, pour le gain final d'azote : $0^{gr},026$ ou 1,5 centième;

Ou bien $0^{gr},034$, c'est-à-dire 1,7 centième, si l'on néglige l'azote nitrique.

En résumé, cette terre, conformément à ce que sa composition initiale (azote et matière organique) permettait de prévoir d'ailleurs, n'a pour ainsi dire pas varié dans sa richesse en azote pendant les deux mois de l'expérience : elle était à peu près saturée d'azote dès le début.

La même vérification a été faite sur une assiette renfermant la même terre en couche mince, et placée dans les mêmes conditions que le pot. En voici les chiffres, que je donne pour ne rien omettre :

84 *a*. — $145^{gr},8$ (terre supposée sèche).

		gr
	Azote initial	0,248
	Azote d'arrosage	0,00017
13 juin	Azote	0,244
	Nouvel azote d'arrosage	0,005
23 juillet	Azote final	0,246

N° 87. *Même terre* S. Pot renfermant 3112^{gr} de terre (supposée sèche). — Air libre, sous abri.

Électrisée. Potentiel, 33 volts ; pôle + à la terre.

Durée : du 22 mai au 30 juillet (deux mois).

Il a été fait deux prises successives d'échantillons. L'eau présente au début s'élevait à 311^{gr}, et l'on a arrosé régulièrement avec de l'eau distillée, en proportion connue.

	gr
Azote organique initial	5,2960
Azote nitrique initial	0,0236
Azote ammoniacal d'arrosage, jusqu'au 17 juin	0,00085

Le 17 juin, on a prélevé une tranche de terre, en forme

de secteur vertical, comme ci-dessus : cette terre contenait, pour 1 kilogramme,

Azote organique, premier essai....	1,6768 gr
» second essai....	1,6666
Moyenne...........	1gr,6737

ce qui accuserait une légère diminution dans l'azote initial, soit 1,6 centième, nombre compris dans les limites d'erreur. L'influence de l'électricité pendant cette première période aurait donc été nulle; probablement parce que les êtres vivants de la terre se sont mal développés tout d'abord.

Du 17 juin au 30 juillet, on a continué l'expérience; l'eau d'arrosage a fourni 0gr,0025 d'azote.

Le 30 juillet, on a arrêté l'expérience et l'on a partagé la terre en deux portions, l'une superficielle, représentant environ le quart de la masse; l'autre plus profonde, contenant le reste.

On a trouvé :

Couche superficielle, pour 1kg de terre sèche.

Azote organique, premier essai.	1,7632 gr
» second essai..	1,7530
Moyenne............	1gr,7581

Couche profonde, pour 1kg de terre sèche.

Azote organique, premier essai.	1,7695 gr
» second essai..	1,7542
Moyenne............	1gr,7619

Ces deux résultats peuvent être regardés comme sensiblement identiques. La composition moyenne de la terre pour 1 kilogramme sec serait dès lors 1gr,761 par kilogramme.

Soit, pour la terre totale du pot : 5gr,480.

Enfin l'azote nitrique final était de $0^{gr},031$ par kilogramme, comme plus haut.

D'après ces résultats, la terre électrisée a gagné en définitive $0^{gr},189$ d'azote, c'est-à-dire 3,6 centièmes.

N° 87 *a*. — Ce gain n'a été observé que dans la terre profonde des pots sur laquelle on a opéré. Dans une assiette simultanément, la terre étant en couche mince,

On a trouvé :

Azote organique initial	$0^{gr},248$
» final	$0^{gr},239$

Il y avait une légère perte; mais elle est due probablement à la formation des nitrates, que l'on n'a pas dosés.

Passons maintenant au couple similaire d'expériences faites sous cloche.

N° 78. *Terre* S. — Pot renfermant 2139^{gr} de terre supposée sèche. Sous une cloche close. Air renouvelé une seule fois, au moment de la première prise d'échantillon.

Système non électrisé. L'eau s'élevait au début à 214^{gr}; on n'a pas arrosé.

Durée : du 18 mai au 26 juillet 1889.

Azote organique initial	$3^{gr},640$
Azote nitrique initial	$0^{gr},0162$

Le 13 juin, on a prélevé une tranche de terre, en forme de secteur vertical allant du centre à la circonférence; cette terre renfermait, pour 1^{kg} sec :

	gr
Azote organique, premier essai...	1,6877
» second essai....	1,7181
Moyenne...........	$1^{gr},7029$

titre identique au titre initial ($1^{gr},702$).

Il s'était condensé aux parois 200^{cc} d'eau, renfermant Az combiné = $0^{gr},0021$. Je cite le fait pour ne rien

omettre; mais je reviendrai ailleurs sur ces eaux de condensation.

L'expérience a été poursuivie, en remplaçant à mesure l'eau condensée.

Le 20 juillet, on a mis fin à l'expérience. On a partagé la terre du pot en deux portions, la partie supérieure, représentant à peu près le quart, et le surplus, formant la partie inférieure.

La partie supérieure contenait, pour 1^{kg} sec :

Azote organique, premier essai...	$\overset{gr}{1},7598$
» second essai....	1,7455
Moyenne..........	$1^{gr},7526$

La partie inférieure :

Azote organique, premier essai...	$\overset{gr}{1},7488$
» second essai....	1,7488
Moyenne..............	$1^{gr},7488$

Ces nombres peuvent être signalés comme identiques aux précédents; ils répondent à une moyenne générale de $1^{gr},750$.

Soit, pour la totalité de la terre du pot : $3^{gr},752$.

Ce qui fait un gain de $0^{gr},102$, c'est-à-dire 2,8 centièmes.

L'azote nitrique a été dosé dans tous les échantillons. Il s'élevait, à l'origine, par kilogramme de terre sèche, à $0^{gr},007$ par kilogramme.

Le 13 juin, on a trouvé :

$0^{gr},019$, par kilogramme sec.

Le 26 juillet :

Couche supérieure.............	$\overset{gr}{0},031$	par kilogramme sec
Couche inférieure..............	0,017	»
Valeur moyenne pour la totalité.	$0^{gr},027$	

Cette terre s'est donc trouvée dans des conditions de nitrification lente, un peu plus active à la vérité dans les couches superficielles que dans les couches profondes.

La fixation d'azote a eu lieu pareillement dans les deux ordres de couches ; elle a été peu prononcée d'ailleurs.

78 *a*. On avait opéré simultanément dans une assiette avec la même terre, sous cloche, avec 145gr,8 de terre (supposée sèche), additionnée de 15gr d'eau. Cette terre contenait : 18 mai :

Azote organique initial	0gr,248	Azote nitrique.....	0gr,001

26 juillet :

Azote final...........	0gr,253	Azote nitrique non dosé.	

Le gain serait ici d'environ 2 centièmes; c'est-à-dire un peu inférieur à celui de la terre du pot.

81. *Terre* S. — Pot renfermant 3112gr de terre supposée sèche. Eau, 311gr. On a ajouté, à différentes reprises, de l'eau dans la cloche.

Sous cloche close.

Air renouvelé une seule fois, au moment de la première prise d'échantillon.

Électrisé. Potentiel aux limites du champ électrique : 33 volts; vérifié chaque jour. Pôle à la terre.

Durée : du 22 mai au 29 juillet.

Azote organique initial, par kilog.	1gr,702
Pour la terre totale.............	5gr,296

On avait d'ailleurs :

Azote nitrique, pour 1kg	0gr,007
Pour la totalité.................	0gr,0236

Le 17 juin, on a prélevé un secteur de la terre du pot, dont l'analyse a fourni :

Azote organique, premier essai.....	1^{gr},663
» second essai.....	1,668
Moyenne..................	1^{gr},665
Ce qui ferait pour la totalité.......	5^{gr},184

A ce moment on a trouvé dans cette terre :

Azote nitrique, 0^{gr},02950 par kilogramme.

Soit, pour la totalité : 0^{gr},092.

Les eaux de condensation renfermaient :

Azote..........................	0^{gr},004

Si l'on ajoute ces diverses quantités d'azote, on trouve à ce moment :

Azote total.....................	5^{gr},280

chiffre qui ne s'écarte pas sensiblement de celui de l'azote initial.

Il paraît donc que la fixation de l'azote ne s'était pas encore opérée pendant cette première période, conformément à ce qui a été déjà remarqué aux pages 464 et 465.

Il semble d'après ces faits que les microbes fixateurs d'azote de la terre doivent d'abord acquérir une certaine vitalité, avant d'exercer leur fonction spécifique.

Voici maintenant les résultats obtenus le 29 juillet. Couches supérieures de la terre du pot, formant environ le quart de la masse.

Pour 1^{kg} de terre sèche :

Azote organique, premier essai...	1^{gr},6931
» second essai....	1,7085
Moyenne..............	1^{gr},7008

Couche inférieure formant environ les trois quarts de la masse.

Pour 1^{kg} de terre sèche :

Azote organique, premier essai...	$1^{gr},7858$
» second essai....	$1,8013$
Moyenne.............	$1^{gr},7935$

On en conclut pour l'azote final, rapporté au poids primitif de la terre : $5^{gr},109$.

Le gain est égal à $0^{gr},229$; c'est-à-dire à 4,4 centièmes. Complétons ces données par les dosages de l'azote nitrique. Cet azote s'élevait au début, par kilogramme, à $0^{gr},007$.

Le 3 juin, on a trouvé :

$0^{gr},0295$.

Le 29 juillet :

Couche supérieure par kilogr.....	$0^{gr},0353$
Couche inférieure...............	$0,0289$
Moyenne......................	$0^{gr},033$

Ce qui fait, en rapportant ces chiffres au poids total de la terre :

Azote nitrique total au début....	$0^{gr},024$
Azote nitrique total à la fin......	$0^{gr},103$

Il y a donc nitrification sensible.

Si l'on ajoutait ce gain de l'azote des nitrates à celui de l'azote organique, qui a été constaté plus haut, le gain total s'élèverait à près de 6 centièmes, au lieu de 4,4. Mais le résultat réel doit être intermédiaire, une portion de l'azote nitrique étant réduite par la matière organique dans les dosages par la chaux sodée.

En tous cas, la fixation de l'azote sous l'influence de l'électricité devient plus manifeste encore d'après ce mode d'évaluation.

81 *a*. Dans une assiette, en opérant comparativement, l'azote initial étant $0^{gr},248$, l'azote final a été trouvé $0^{gr},241$; plus l'azote nitrique.

L'emploi d'une terre en couche mince n'a donc fourni ici que des résultats nuls ou douteux, comme partout ailleurs. Ceci s'accorde avec les observations de la page 468, d'après lesquelles la couche superficielle de la terre du pot ne s'est pas enrichie en azote; l'enrichissement ayant eu lieu entièrement dans la couche profonde. Il en est ainsi du moins, si l'on néglige la nitrification sensiblement plus active de la surface, et dont l'intervention permettrait de constater, même dans la couche superficielle, un certain gain d'azote.

J'ai donné ces résultats sans en rien omettre. Leur ensemble paraît favorable à l'opinion qui attribue à l'électricité un certain rôle dans la fixation de l'azote par la terre. Pour préciser davantage, rappelons les doses d'azote fixées dans mes anciennes expériences sur les hydrates de carbone, sous l'influence d'un potentiel de 7 volts environ. mais agissant à une distance de 1 centimètre seulement : ce qui est comparable aux essais présents. Ces doses, rapportées à la surface de 282^{cq}, qui est celle des pots actuels, ont été trouvées, au bout de sept mois, égales à $0^{mgr},3$ pour le papier et à $1^{mgr},5$ pour la dextrine, l'un et l'autre ayant des épaisseurs minimes. Ces doses sont trop faibles d'ailleurs pour être constatées dans les conditions des essais que je décris aujourd'hui. Mais l'épaisseur de la terre influencée est plus considérable. Il est probable que les effets observés sur la terre seule sont dus autant à la vitalité des microbes, rendue plus active, qu'à la fixation directe de l'azote par voie purement électrochimique; ce qui est conforme aux remarques que j'ai faites plus haut (p. 437). Diverses circonstances, et notamment ce fait que la fixation de l'azote ne s'est guère accomplie que dans la seconde période de ces expériences, sont favorables à une telle opinion; mais je n'insiste pas sur ce point, les effets étant évidemment complexes.

Voici maintenant les expériences exécutées avec le con-

cours de la végétation, expériences faites dans les pots naturellement, et dans les mêmes conditions d'ailleurs que les précédentes.

II. — Terre et végétaux.

On a opéré avec les deux mêmes terres, savoir : la terre N, non saturée d'azote (1^{gr},218 par kilogramme), et avec la terre S, à peu près saturée (1^{gr},702 par kilogramme); on a employé deux espèces végétales différentes, toutes deux appartenant à la famille des Légumineuses, la Vesce et la Jarosse; enfin, on a toujours mis en œuvre des couples similaires, l'un électrisé, l'autre ne subissant pas d'action électrique. Tous les systèmes étaient placés dans des pots de porcelaine, comme à l'ordinaire.

Voici la liste méthodique des essais :

N° 106.	Terre N;	Vesce,	air libre,	non électrisé;	A rapprocher des n°s 107, 108.
N° 105.	Terre N;	Vesce,	air libre,	électrisé.	
N° 82.	Terre S;	Vesce,	air libre,	non électrisé;	A rapprocher des n°s 84, 87.
N° 85.	Terre S;	Vesce,	air libre,	électrisé.	
N° 83.	Terre S;	Jarosse,	air libre,	non électrisé;	De même.
N° 86.	Terre S;	Jarosse,	air libre,	électrisé.	
N° 76.	Terre S;	Vesce,	sous cloche,	non électrisé;	A rapprocher des n°s 78, 81.
N° 79.	Terre S;	Vesce,	sous cloche,	électrisé.	
N° 77.	Terre S;	Jarosse,	sous cloche,	non électrisé;	De même.
N° 80.	Terre S;	Jarosse,	sous cloche,	électrisé.	

Donnons le détail de toutes ces expériences.

Première série. — *Terre* N *non saturée d'azote* (1^{gr},218 *par kilogramme sec*).

N° 106. Air libre sous abri. — Non électrisé. Pot ensemencé avec de la graine de Vesce. Pot renfermant 3454^{gr} de terre (supposée sèche) et 345^{gr} d'eau.

Durée, du 5 juin au 6 août (deux mois).

Azote organique initial de la terre	gr 4,208
Graines de Vesce, pesant 3gr,519 (sec), renfermant :	
Azote	0,165
	4gr,373
Azote ammoniacal apporté par l'eau d'arrosage ...	0gr,0037
Somme	4gr,3767
Azote nitrique initial	0gr,0335

Le 6 août, les plantes sont en très bon état, couvertes de fleurs et de fruits.

On coupe la plante au niveau du sol; puis on sépare la terre des racines et l'on dose séparément l'azote dans chacune de ces portions.

Azote final de la terre, par kilogramme :

Premier essai	gr 1,3502
Second essai	1,3705
Moyenne	1gr,3603

Azote organique dans la totalité de la terre, et en déduisant du poids de celle-ci 43gr pour les cendres des racines, 4gr,6430.

Azote nitrique final, 0gr,0065. Cette faible dose est susceptible d'entrer en compte, ou d'être négligée, sans erreur sensible. Elle montre que les nitrates avaient diminué des cinq sixièmes, par le fait de la végétation, sans avoir pourtant complètement disparu.

La terre, envisagée isolément, avait ainsi gagné :

0gr,435 d'azote, ou 12,6 centièmes.

D'autre part, on a trouvé pour les plantes :

	Humides.	A l'état sec.	Renfermant Az.	Cendres de cette portion pour 100.
	gr	gr	gr	
Plantes (partie extérieure)......	31,0	7,0	0,2045	15,2
Racines et débris souterrains....	61,0	47,1	0,1949	89,11
			0gr,3994	

L'azote de la plante a passé de 0gr,165 à 0gr,3994, c'est-à-dire qu'il est devenu deux fois et demie aussi considérable; mais cet accroissement a eu lieu principalement par la portion souterraine : ce qui est digne de remarque ([1]).

La matière organique a passé simultanément de 3gr,5 environ à 11gr; c'est-à-dire qu'elle a en définitive triplé dans le végétal.

Enfin le gain total du système en azote est facile à évaluer; car on a à la fin ([2]) :

	gr
Azote = 4,643 + 0,399..........	5,042
Azote initial, etc..................	4,377
Gain.........	0gr,665

c'est-à-dire 15,0 centièmes.

Ces nombres sont du même ordre que ceux que j'ai observés précédemment ([3]), avec la même espèce de Légumineuses. Ils sont fort supérieurs, comme d'ordinaire, à ceux que l'on observe avec la terre nue (n° 107), laquelle n'a donné que des résultats douteux ; en opérant dans des assiettes, à la vérité.

Voyons maintenant quelle a été l'influence comparative de l'électricité.

([1]) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XVI, p. 634 et 636.
([2]) En négligeant une trace d'azote nitrique.
([3]) Ce Recueil, 6e série, t. XVI, p. 627.

N° 105. Air libre sous abri. — Pot ensemencé avec de la graine de Vesce.

Électricité. Potentiel aux limites du champ électrique, 33 volts. Pôle positif à la terre.

Pot renfermant 3454gr de terre (sèche) et 345gr d'eau.

Durée : du 5 juin au 6 août.

Azote organique initial de la terre.	gr 4,208
Graine de Vesce (3gr,51). Azote....	0,165
	4gr,373
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal.	0gr,0037
Azote nitrique initial...	0gr,0335

Le 6 août, les plantes sont en bon état; mais elles commencent à se dessécher à la partie inférieure. Fleurs nombreuses et fruits.

On sépare la plante et la terre, comme plus haut (p. 472).

Azote final de la terre. Pour 1kg sec :

Premier essai....................	gr 1,4864
Second essai....................	1,5017
Moyenne	1gr,4941

Azote organique dans la totalité de la terre (en déduisant 4gr pour les cendres des racines) : 5gr,154.

Azote nitrique final : 0gr,0225.

Il est négligeable, en somme, tout en donnant lieu à des remarques analogues au numéro précédent.

La terre, envisagée isolément, a gagné :

0gr,946 d'azote; soit 22,5 centièmes.

D'autre part, on a trouvé dans les plantes :

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure au sol (renfermant 19,4 centièmes de cendres).......	gr 2,50	gr 5,20	gr 0,1507
Racines et débris souterrains (renfermant 80,6 centièmes de cendres).	4,5	3,8	0,0324
Total..............			0gr,1829

L'azote de la plante s'était à peine accru dans cette expérience; ayant passé seulement de $0^{gr},165$ à $0^{gr},183$.

La partie souterraine, contrairement à ce qui est arrivé dans l'essai précédent, est peu développée.

La matière organique de cette plante, soit $4^{gr},9$, ne surpasse pas de moitié celle de la graine ($3^{gr},5$).

Ces différences ne paraissent pas attribuables à l'électricité, mais à une influence toute différente, l'insuffisance de la lumière, arrêtée en grande partie par les armatures métalliques; le développement de la plante a été dès lors moins avancé que pour le pot non électrisé.

En tout cas, il y a gain à la fois sur la plante et sur la terre, comme dans l'essai précédent.

Le gain total du système s'élève à

$$5^{gr},154 + 0,183 = 5^{gr},337 - 4,373 = 0^{gr},984.$$

soit 22,5 centièmes.

Ce gain est supérieur à celui qui a eu lieu dans le vase non électrisé, et l'écart serait sans doute plus considérable encore, si la lumière avait agi comparativement sur les deux systèmes; le système électrisé étant moins éclairé que l'autre (p. 453).

On trouve donc ici un contraste analogue à celui des expériences nos 108, 109 et 110, faites sur la même terre nue.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Terre S. A peu près saturée d'azote* ($1^{gr},702$ *par kilogramme sec*).

On a opéré avec la Vesce et avec la Jarosse. Les expériences faites avec la Jarosse ont duré deux mois. Mais avec la Vesce, au bout d'un mois, on a été obligé d'arrêter les expériences, parce que les tiges de la plante étaient arrivées à toucher le dôme des cloches, recouvert intérieurement de feuilles d'étain dans les essais faits avec électri-

sation. Ces mêmes essais sont exécutés d'ailleurs, comme il a été dit, dans des conditions moins favorables que les autres, parce que les lamelles métalliques qui limitent le champ électrique diminuent considérablement les surfaces par lesquelles pénètre la lumière : les résultats qui suivent n'en paraîtront que plus concluants.

N° 82. Air libre sous abri. — Non électrisé. Pot ensemencé avec des graines de Vesce.

Pot renfermant 3112^{gr} de terre (sèche) et 311^{gr} d'eau.

Durée de l'expérience : du 18 mai au 13 juin 1889.

Azote initial organique..........	gr 5,296
Graines de Vesce (3^{gr},519). Azote.	0,165
	5^{gr},461
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal.	0^{gr},00085
	5^{gr},462
Azote nitrique initial...........	0^{gr},0236

Le 13 juin, les plantes étant en bon état, hautes de 0^{m},20 à 0^{m},25, on a été obligé d'arrêter l'expérience, à cause du contact établi entre les armatures et la plante dans la culture parallèle exécutée sur la même plante, sous cloche, dans un champ électrique : il fallait que les résultats des deux essais demeurassent comparables.

On a coupé les plantes au ras du sol, puis on a séparé la terre et les racines. Celles-ci renfermaient quelques tubercules spécifiques, surtout au voisinage du collet.

On a trouvé :

Terre, pour 1^{kg} sec :

Azote organique,	premier essai..	gr 1,7802
»	second essai...	1,7955
	Moyenne	1^{gr},7879

ce qui fait pour la totalité (12^{gr},5 de cendres des plantes déduites) 5^{gr},475.

Cette terre renfermait :

Azote nitrique final............. $0^{gr},0289$

dose qui diffère à peine de la dose initiale.

Cette terre, envisagée isolément, avait ainsi gagné : $0^{gr},179$ d'azote, soit 3,4 centièmes.

D'autre part, on a obtenu :

	Humide.	Sèche.	Contenant azote.
Plante (cendres : 13,9 centièmes).	$16^{gr},05$	$2^{gr},55$	$0^{gr},113$
Racines et débris (cendres : 84,1 centièmes)..................	$23^{gr},45$	$15^{gr},0$	$0^{gr},0975$
			$0^{gr},2105$

La plante a dès lors gagné en azote : $0^{gr},0455$, soit 18 centièmes ; ce qui est peu, la matière organique qui la constitue ayant passé seulement de $3^{gr},5$ à $5^{gr},9$: il en résulte que la plante était loin d'avoir atteint tout son développement.

Le système total ayant reçu $5^{gr},462$ d'azote, il en contenait à la fin : $5^{gr},6855$.

Gain, $0^{gr},2135$; soit 4 centièmes.

N° 85. Air libre sous abri. — Électrisé. Pot ensemencé avec des graines de Vesce. Potentiel aux limites du champ électrique, 33 volts. Pôle — à la terre.

Pot renfermant 3112^{gr} de terre (sèche) et 311^{gr} d'eau.

Du 22 mai au 17 juin 1889.

Azote organique initial............	$5^{gr},296$
Graine de Vesce ($3^{gr},519$ sec). Azote.	0,165
	$5^{gr},471$
Eau d'arrosoge. Azote ammoniacal.	$0^{gr},010$
	$5^{gr},471$
Azote nitrique....................	$0^{gr},0236$

Le 17 juin, les plantes étaient en bon état, hautes de $0^{m},35$

à $0^{m},40$. Les racines portaient quelques tubercules spécifiques, surtout au voisinage du collet. On a été obligé d'arrêter à ce moment, comme il a été dit. On a trouvé :

Terre, pour 1^{kg} sec :

	gr
Azote organique, premier essai...	1,8191
» second essai ...	1,8083
Moyenne	$1^{gr},8115$

ce qui fait, pour la totalité (7^{gr} de cendres des plantes déduites) :

Azote organique................	$5^{gr},625$

Cette terre renfermait :

Azote nitrique.................	$0^{gr},0435$

au lieu de 0,0236 au début.

La nitrification est sensible; elle coïncide avec un faible développement de la vie végétale.

La terre, envisagée isolément, avait gagné en azote $0^{gr},329$, ou 6,2 centièmes.

D'autre part, on a trouvé :

	Humide.	Sèche.	Contenant azote.
	gr	gr	gr
Plante (cendres : 14,7 centièmes).	15,3	2,45	0,113
Racines et débris souterrains (cendres : 80,9 centièmes).........	11,90	8,25	0,061
			$0^{gr},174$

La plante ne gagne que $0^{gr},009$, ou 5 centièmes; sa matière organique environ $3^{gr},7$, presque égale au poids du début.

Le système total ayant reçu $5^{gr},462$ d'azote, il en contenait à la fin $5^{gr},799$.

Gain : $0^{gr},338$, soit 6,2 centièmes.

Ce gain a eu lieu principalement sur la terre.

Ainsi, dans ces deux expériences, la vie de la plante

ayant été interrompue trop tôt, cette dernière n'avait pas encore fixé d'azote en proportion bien sensible; tandis que la fixation de l'azote était bien marquée sur la terre.

Ceci confirme le fait, déjà observé à diverses reprises, que la terre et ses microbes sont, au moins au début de la végétation, le point de départ de la fixation de l'azote, même pour les Légumineuses.

Quant à l'action de l'électricité, on observe ici, comme précédemment, un certain avantage, faible d'ailleurs, pour la terre électrisée.

Venons à la Jarosse, dont la végétation a duré plus longtemps, mais dont le développement est plus lent : ce qui n'a pas permis de pousser les expériences beaucoup plus loin, celles-ci ayant dû également être arrêtées avant la floraison, pour les mêmes motifs que plus haut (p. 476).

N° 83. Air libre sous abri. — Non électrisé. Pot ensemencé avec des graines de Jarosse.

Le pot renfermait 3112^{gr} de terre sèche et 311^{gr} d'eau.

Durée : du 18 mai au 23 juillet 1889.

	gr
Azote organique initial (terre)......	5,2960
Graines (4^{gr},454). Azote...........	0,1465
	5^{gr},4425
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal.	0^{gr},0033
Azote total......................	5^{gr},4458
Azote nitrique initial............	0^{gr},0236

Le 6 juin, les plantes sont hautes de 12^{cm} à 25^{cm}, pourvues chacune de 4 à 5 feuilles.

Le 23 juillet, plantes en bon état; peu de fleurs. Racines garnies de nombreux tubercules spécifiques.

Terre, pour 1^{kg} sec :

	gr
Azote organique final, premier essai..	1,7620
» second essai...	1,7620
Moyenne.............	1^{gr},7620

Ce qui fait pour la totalité (en déduisant 21^{gr} de cendres des plantes) :

Azote........................ 5^{gr},447

Cette terre renfermait :

Azote nitrique final............. 0^{gr},0368

ce qui fait un léger accroissement, par rapport à 0^{gr},236.

La terre, envisagée isolément, avait gagné :

0^{gr},151 d'azote, soit 2,9 centièmes.

D'autre part, on a trouvé :

	Humide.	Sèche.	Azote.
	gr	gr	gr
Plante extérieure (cendres : 15,0 centièmes)........................	18,7	4,3	0,121
Racines et débris souterrains (cendres : 86,4 centièmes)...........	31,7	23,9	0,106
Somme...........			0^{gr},227

L'azote organique n'a que peu augmenté, soit de 0^{gr},021 ; tandis que la matière organique a passé de 4^{gr},4 à 7^{gr},1. Ces nombres montrent que la plante n'avait pas encore pris tout son développement.

Le système total ayant reçu :

Azote organique initial.......... 5^{gr},446

il en contenait à la fin.................... 5^{gr},682 ; ce qui fait un gain de 0^{gr},236, ou 4,3 centièmes.

Ce gain a eu lieu pour les deux tiers sur la terre et pour un tiers sur la plante.

N° 86. Air libre sous abri. — Électrisé. Potentiel aux limites du champ électrique, 33 volts. Pôle — à la terre.

Pot ensemencé avec Jarosse.

Le pot renfermait 3112^{gr}, terre sèche, et 311^{gr}, eau.

Durée : du 22 mai au 23 juillet 1889.

Azote organique initial, terre.....	5,296 gr
Graines (4gr,454). Azote	0,1465
	5gr,4425
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal.	0gr,0033
	5gr,4458
Azote nitrique initial.............	0gr,0236

Le 6 juin, plantes très allongées, hautes de 20^{cm} à 24^{cm}, grêles, tiges un peu pâles, pourvues chacune de 4 feuilles.

Elles sont plus longues que celles du n° 82, parce que les armatures les ont obligées à monter davantage pour atteindre les endroits éclairés.

Le 23 juillet, plantes en bon état, sans fleurs. Nombreux tubercules sur les racines.

Terre, pour 1^{kg} sec :

Azote organique, premier essai.......	1,7930 gr
» second essai........	1,7930
Moyenne...............	1gr,7930

Ce qui fait pour la totalité (cendres déduites) :

Azote organique................ 5gr,552

La terre renfermait d'ailleurs :

Azote nitrique final.............. 0gr,0395

La terre, envisagée isolément, avait gagné 0gr,256 d'azote; soit 4,8 centièmes.

D'autre part :

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure (cendres : 13,4 centièmes)	32,7 gr	4,3 gr	0,1555 gr
Racines et débris souterrains (cendres : 90,0 centièmes)	26,6	17,8	0,0695
Somme.................			0gr,2250

Le gain de la plante en azote est........ $0^{gr},0795$; c'est-à-dire faible.

De même la matière organique a peu gagné, ayant passé de $4^{gr},4$ à $5^{gr},5$ environ.

Le système total, ayant reçu :

Azote initial.................... $5^{gr},446$

en contenait à la fin $5^{gr},777$.

Gain : $0^{gr},331$; ou 6,1 centièmes.

Ce gain a eu lieu principalement pour la terre, conformément aux remarques de la page 479.

Venons aux couples d'expériences faites sous cloche, simultanément avec les précédentes.

N° 76. *Terre* S. — Sous cloche. Non électrisé. Pot ensemencé avec Vesce.

Chaque jour on a fait passer 150^{lit} d'air lavé dans la cloche et 1^{lit} d'acide carbonique gazeux, et l'on a arrosé de temps en temps, principalement à l'aide d'un pulvérisateur (*voir* p. 454).

Durée : du 18 mai au 13 juin 1889.

Le pot renferme 3112^{gr} terre sèche, et 311^{gr} eau.

Azote organique initial, terre......	gr 5,296
Graines de Vesce ($3^{gr},519$). Azote..	0,165
	$5^{gr},461$
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal.	$0^{gr},0007$4
	$5^{gr},4617$
Azote nitrique initial............	$0^{gr},0236$

Le 13 juin, plantes en bon état, moins développées qu'à l'air libre, hautes de 25^{cm} à 30^{cm}. Tubercules des racines assez rares, voisins du collet.

Terre, pour 1^{kg} sec :

Azote, premier essai.............	gr 1,8241
» second essai.............	1,8089
Moyenne...............	1^{gr},8165

Ce qui fait pour la terre totale (9^{gr} de cendres des plantes déduits) :

Azote final..................... 5^{gr},636

On a trouvé aussi :

Azote nitrique final.............. 0^{gr},0294

ce qui représente une variation insignifiante.

La terre, envisagée isolément, avait gagné 0^{gr},340 ; soit 6,4 centièmes.

D'autre part, on a trouvé :

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure (cendres : 8,6 centièmes)........................	gr 12,7	gr 2,35	gr 0,086
Racines et débris souterrains (cendres : 78,3 centièmes).................	25,65	11,55	0,106
Somme..............			0^{gr},192

La plante a donc gagné en azote seulement : 0^{gr},027.

Sa matière organique est restée à peu près stationnaire (de 4^{gr},4 à 4^{gr},5).

Il y a en outre à mettre en compte 390^{cc} d'eau de condensation, recueillis dans le cours de l'expérience et renfermant :

Azote combiné................. 0^{gr},0007

Le système total, ayant reçu :

Azote.......................... 5^{gr},446

en contenait à la fin........................... 5^{gr},829.

Gain, 0^{gr},383 ; soit 7,0 centièmes.

Ce gain a porté presque entièrement sur la terre.

N° 79. *Terre* S. — Sous cloche, Électrisé, 33 volts. Pôle à la terre.

On ensemence avec Vesce.

Vase aéré, pourvu d'acide carbonique, arrosé comme le précédent.

Du 18 mai au 13 juin. Au début : 3112gr de terre sèche et 311gr eau.

Azote organique initial	gr 5,296
Azote des graines	0,165
	5gr,461
Eau d'arrosage. Azote ammoniacal	0gr,0074
	5gr,4617
Azote nitrique initial	0gr,0236

Le 13 juin, plantes en bon état, hautes de 40cm à 45cm. Quelques tubercules spécifiques sur les racines.

Terre, pour 1kg sec :

Azote, premier essai.............	gr 1,7778
» second essai..............	1,7931
Moyenne...............	1gr,787

Ce qui fait pour la terre totale (33gr de cendres déduits) :

Azote organique	5gr,500

On a trouvé encore :

Azote nitrique final..............	0gr,0329

ce qui représente une variation faible de cette forme de l'azote.

La terre, envisagée isolément, avait gagné 0gr,204 : Ou 3,9 centièmes.

On a trouvé :

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure (cendres : 15,0 centièmes)	$23^{gr},9$	$2^{gr},8$	$0^{gr},1256$
Racines et débris (cendres : 91,7 centièmes)	$54^{gr},3$	$35^{gr},75$	$0^{gr},1095$
Somme			$0^{gr},2351$

Il y a seulement gain de moitié sur l'azote des graines. La matière organique a passé de $3^{gr},5$ à $5^{gr},4$.

Le système total, ayant reçu :

Azote .... $5^{gr},462$

en contenait à la fin.................. .... $5^{gr},735$.

Gain, $0^{gr},273$ ou 5 centièmes.

Ce gain a porté en majeure partie sur la terre. Il est un peu moindre que celui du n° 76, non électrisé; probablement à cause de l'insuffisance de l'éclairage.

N° 77. *Terre* S.— Sous cloche. Non électrisé. Pot ensemencé avec Jarosse. Aération, arrosage, etc., comme les précédents.

Du 18 mai au 23 juillet 1889. 3112^{gr} terre sèche, plus 311^{gr} eau.

Azote organique initial, terre	$5^{gr},296$
Azote de la graine ($4^{gr},454$)......	$0,1465$
	$5^{gr},4425$
Eau d'arrosage azote ammoniacal.	$0^{gr},0025$
	$5^{gr},445$
Azote nitrique initial...........	$0^{gr},0236$

Le 6 juin, les plantes sont encore peu développées, hautes de 8^{cm} pour la plupart et pourvues de 3 feuilles.

Le 23 juillet, plantes en assez bon état, sans fleurs, un peu molles. Nombreux tubercules sur les racines.

Terre, pour 1^{kg} sec :

Azote organique, premier essai..	gr 1,699
» second essai...	1,699
Moyenne...........	1^{gr},699

soit pour la totalité (11^{gr},5 cendres déduits) :

Azote organique...............	5^{gr},270

On a trouvé aussi :

Azote nitrique final............	0^{gr},0219

variation insignifiante.

La terre, isolément, avait perdu cette fois 0^{gr},026, c'est-à-dire un demi-centième; ce qui est dans la limite des erreurs.

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure (cendres : 12,5 centièmes)........................	gr 39,2	gr 6,5	gr 0,1552
Racines et débris (cendres : 79,2 centièmes).........................	21,2	13,4	0,1059
Somme.................			0^{gr},1712

Le gain est 0^{gr},025, c'est-à-dire insignifiant; quoique la matière organique ait plus que doublé (10^{gr},3 au lieu de 4^{gr},4).

L'eau de condensation, soit 1960^{gr}, renferme :

Azote.........................	0^{gr},0027

Le système total contenait au début :

Azote organique.......	5^{gr},445

à la fin :

Azote organique...............	5^{gr},441

Le gain est donc nul, ainsi que la perte.

N° 80. *Terre* S. — Sous cloche. Électrisé (33 volts aux limites du champ électrique). Pot ensemencé avec Jarosse. Aération, etc., comme ci-dessus.

Du 18 mai au 23 juillet 1889. 3112^{gr} de terre sèche, plus 311^{gr} eau.

Azote organique initial, terre....	gr 5,296
Azote de la graine (4^{gr},45)......	0,1465
	5^{gr},4425
Eau d'arrosage, azote ammoniacal.	0^{gr},0025
	5^{gr},445
Azote nitrique initial	0^{gr},0236

Le 6 juin, les plantes ont poussé de longues tiges grêles, deux fois aussi longues que dans le pot 77, un peu pâles, portant chacune 4 ou 5 feuilles.

Le 23 juillet, plantes peu vigoureuses, commençant à se dessécher. Peu de fleurs. Quelques tubercules sur les racines peu abondantes. Moisissures sur le sol. La lumière avait fait défaut.

Terre, pour 1^{kg} sec :

Azote organique, premier essai ...	gr 1,8398
» second essai.....	1,8243
Moyenne..........	1^{gr},8320

Ce qui fait pour la totalité (2^{gr} cendres déduits) :

Azote organique................	5^{gr},697

On a trouvé aussi :

Azote nitrique final	0^{gr},0925

au lieu de 0^{gr},0236.

La nitrification a donc été active, la végétation n'ayant pas détruit les nitrates à mesure. Elle a eu lieu d'ailleurs, malgré les moisissures blanches du sol.

La terre, prise isolément, en négligeant le gain des azotates, a gagné 0^{gr},401 d'azote, soit 7,6 centièmes.

	Humide.	Sèche.	Azote.
Plante extérieure (cendres : 19,8 centièmes)	gr 15,2	gr 3,2	gr 0,1028
Racines et débris (cendres : 71,4 centièmes)	2,5	1,8	0,0238
Somme			0^{gr},1267

Cette fois, la plante renferme moins d'azote (0^{gr},020) que la graine, et l'action des racines ne s'est guère exercée.

La matière organique dans la plante a baissé également de 4^{gr},4 à 3^{gr},1.

Enfin les eaux de condensation (1700^{gr}) sont plus riches que d'ordinaire en azote : 0^{gr},0127; ce qui accuse le travail des agents de décomposition organique.

Cependant le système total a gagné ; car son azote a été porté de 5^{gr},445 à 5^{gr},837.

Gain, 0^{gr},392, ou 7,2 centièmes.

Ce gain manifeste à la fois l'influence de l'électricité et celle des microbes de la terre pour fixer l'azote; la plante n'ayant pas eu de rôle cette fois, à cause de son développement imparfait, faute de lumière.

En résumé, les gains avec la terre S ont été reconnus dans tous les cas, quoique faiblement, la terre étant voisine de la saturation. Dans tous les cas aussi, sauf un, le pot électrisé a fixé plus d'azote que l'autre.

Les Tableaux suivants résument les résultats observés, tant sur la terre nue que sur la terre garnie de végétaux.

TABLEAU I. — *Absorption de l'azote par la terre nue, avec le concours de l'électricité* (Cf. ce Recueil, 6ᵉ série, t. XVI, p. 490 et 624). — Durée, neuf semaines.

	Conditions.			Gain relatif en azote.
Terre N (non saturée d'azote 1gr,218 pour 1kg sec) (¹).	Air libre sous abri transparent.	Non électrisée (107)		Nul sensiblement.
		Électrisée (33 volts) (108)		Nul sensiblement.
	Sous une cloche de 50lit.	Non électrisée (111)		Nul sensiblement.
		Électrisée. Potentiel (33 volts) (109)		4,4 centièmes.
		« « (132 volts) (110)		6,1 centièmes.
Terre S (presque saturée d'azote 1gr,702 pour 1kg) (²).	Air libre sous abri transparent.	Non électrisée (84)		2,2 centièmes.
		Électrisée (35 volts) (87)		3,6 centièmes.
	Sous une cloche de 50lit.	Non électrisée (78)	Au bout d'un mois	Nul sensiblement.
			Au bout de 9 semaines.	2,8 centièmes.
		Électrisée (30 volts) (81)	Au bout d'un mois	Nul sensiblement.
			Au bout de 9 semaines.	4,4 centièmes.

(¹) Les expériences faites avec cette terre ont été exécutées dans des assiettes, sur une couche mince : ce qui est une condition défavorable (*voir* p. 457).

(²) Les expériences faites avec cette terre ont été exécutées dans des pots, sur une profondeur de 18cm environ.

Tableau II. — *Absorption de l'a*

(Cf. ce Recueil, 6e série, t. XVI, p. 626 à 633

	Plantes.	Conditions.	
Terre N (non saturée d'azote $1^{gr},218$ pour 1^{kg} sec).	Vesce.	Air libre sous abri transparent.	Non électrisée (10
			Électrisée (33 volts
Terre S (à peu près saturée d'azote $1^{gr},702$ pour 1^{kg} sec).	Vesce.	Air libre sous abri transparent.	Non électrisée (82
			Électrisée (33 volts
		Sous une cloche de 50^{lit}.	Non électrisée (76
			Électrisée (33 volts
	Jarosse.	Air libre sous abri transparent.	Non électrisée (83
			Électrisée (86)....
		Sous une cloche de 50^{lit}.	Non électrisée (77
			Électrisée (80)....

· le concours de la végétation

a opéré sur 3^{kg} de terre environ chaque fois.

ée	Gain total d'azote.		Gain de la terre.		Gain de la plante.		Parties	
ence.	En poids.	En centièmes.	En poids.	En centièmes.	En poids.	En centièmes.	aérienne. souterraine.	
	gr		gr		gr			
ois.	0,665	15,0	0,435	12,6	0,234	142	p. a. p. s.	72 70
ois.	0,984	22,5	0,946	22,5	0,018	11	p. a. p. s.	9 2
ois.	0,2135	4,0	0,179	3,4	0,0455	18	p. a. p. s.	10 8
ois.	0,338	6,2	0,329	6,2	0,009	5	p. a. p. s.	3 2
ois.	0,383	7,0	0,340	6,4	0,027	19	p. a. p. s.	9 10
ois.	0,273	5,0	0,204	3,9	0,070	41	p. a. p. s.	22 19
ines.	0,236	4,3	0,151	2,9	0,081	55	p. a. p. s.	30 25
ines.	0,331	6,1	0,256	4,8	0,079	54	p. a. p. s.	37 17
ines.	—0,004	nul	—0,026	—0,5	0,025	17	p. a. p. s.	10 7
nes.	0,392	7,2	0,401	7,6	—0,020	—13	p. a. p. s.	—11 — 2

En résumé, les gains d'azote opérés sous l'influence de la végétation ont été constamment plus forts avec les vases électrisés qu'avec les vases non électrisés, et cela sous cloche aussi bien qu'à l'air libre, et malgré l'infériorité causée par l'inégalité d'éclairage des vases électrisés. Ces effets ont été obtenus avec des vases placés dans un champ électrique, dont l'action était assimilable à celle de l'électricité atmosphérique.

La même conclusion résulte des essais exécutés sur la terre nue, je veux dire pourvue de ses microbes, mais exempte de végétaux supérieurs.

L'ensemble de ces résultats paraît donc rendre très vraisemblable une action propre de l'électricité pour activer la fixation de l'azote, à la fois sur la terre et dans le cours de la végétation.

OBSERVATIONS SUR LA FORMATION DE L'AMMONIAQUE ET DE COMPOSÉS AZOTÉS VOLATILS, AUX DÉPENS DE LA TERRE VEGÉTALE ET DES PLANTES;

Par M. BERTHELOT.

C'est un fait observé par les botanistes que les plantes cultivées dans une atmosphère restreinte et humide tendent le plus souvent à dépérir : elles sont, dit-on, *asphyxiées* par la vapeur d'eau, même en présence de doses d'acide carbonique et d'oxygène convenables. Cependant, dans une atmosphère illimitée, la présence de l'eau, sous forme liquide et gazeuse, est au contraire réputée favorable à la végétation : il y a là une contradiction qui doit tenir à l'intervention de quelque cause spéciale, jusqu'ici méconnue.

J'ai reconnu pareillement, dans mes expériences sur la végétation, exécutées dans des cloches closes de 45^{lit} à 50^{lit}, qu'un renouvellement d'air quotidien s'élevant à un volume égal, c'est-à-dire à 50^{lit}, ne suffit pas pour assurer le développement normal des plantes; celles-ci ne gagnant guère de carbone, malgré l'introduction de doses convenables d'acide carbonique. En faisant passer 150^{lit} d'air (pendant une heure par jour), la végétation s'effectue mieux, et la plante finit par s'enrichir à la fois en carbone et en azote : cependant sa végétation n'est pas encore normale. Des faits du même ordre ont été signalés par d'autres observateurs.

Ces faits sont d'ailleurs analogues à ceux qui ont été vérifiés sur l'homme et sur les animaux supérieurs, auxquels le séjour prolongé dans une atmosphère confinée, même suffisamment riche en oxygène et pauvre en acide carbonique, finit par devenir nuisible; tandis qu'ils vivent mieux dans une atmosphère libre et illimitée.

La différence entre ces effets, dans le cours de la vie animale, serait due, d'après MM. Brown-Séquard et d'Arsonval, à une sorte d'auto-infection, produite par de petites quantités de ptomaïnes ou autres composés volatils, maintenus en rapport avec l'être vivant dans une atmosphère restreinte.

Je suis arrivé à constater l'existence de principes du même ordre dans une atmosphère confinée, en contact avec la terre seule, ou couverte de végétaux.

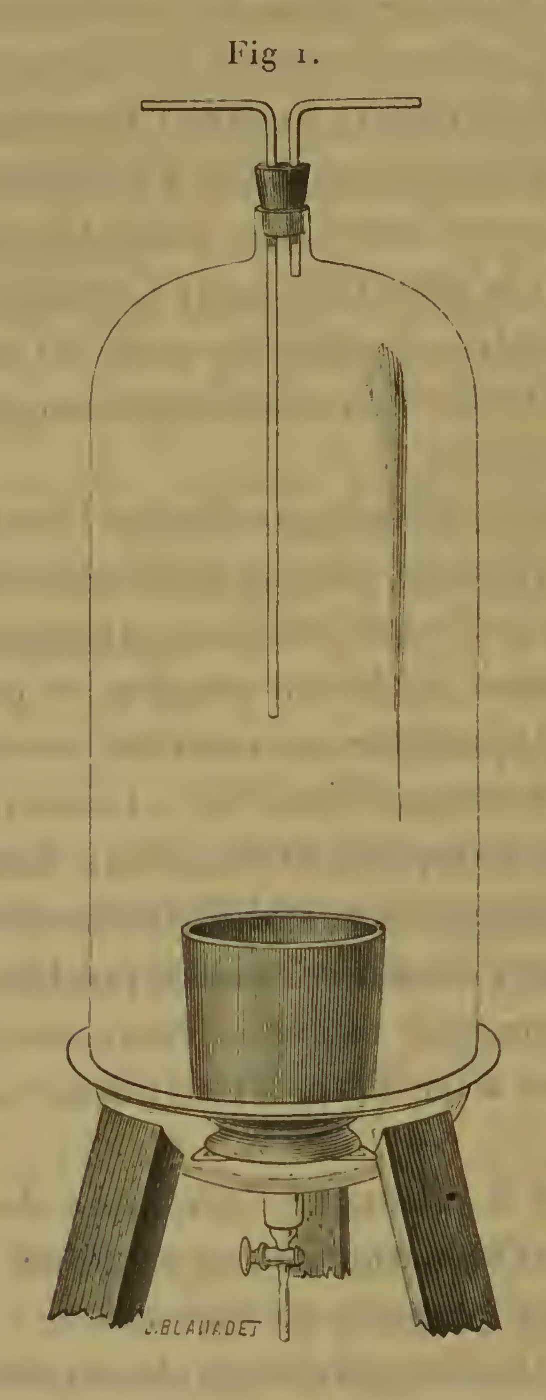
Le dispositif de mes expériences, faites sous une cloche de 50^{lit} (*fig.* 1), ajustée sur une grande capsule de verre[1], se prêtait particulièrement à ce genre d'essais. En effet, la vapeur d'eau qui s'exhale de la terre et des plantes contenues dans le pot central vient se condenser aux parois de la cloche et ruisselle jusqu'au fond de la capsule, où elle

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 458.

se réunit. Si donc on a soin, d'une part, d'arroser de temps en temps la terre par la tubulure supérieure de la cloche, et, d'autre part, d'évacuer l'eau condensée, à l'aide

Fig 1.



du robinet inférieur de la capsule, il est facile de récolter des doses d'eau considérables : elles se sont élevées jusqu'à près de 2^{lit} dans mes essais.

Il faut éviter soigneusement de laisser ruisseler ces eaux à travers la terre même, dont elles pourraient dissoudre certains principes ; sans préjudice de l'action nuisible que les principes azotés des eaux de condensation seraient ca-

pables d'exercer sur les plantes ou microbes développés dans cette même terre. Ce phénomène nuisible est susceptible d'intervenir lorsqu'on opère avec de la terre humide, contenue dans un flacon qu'elle remplit en grande partie.

L'eau condensée dans la capsule, fort limpide d'ailleurs en raison de sa formation régulière par distillation, a été, au fur et à mesure de son extraction, additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu, jusqu'à réaction nettement acide, puis conservée en flacons pour les analyses. Il ne s'y est pas développé de moisissures, dans les conditions où j'opérais.

On y a déterminé l'ammoniaque (et les alcalis volatils) en la faisant bouillir avec un peu de magnésie, suivant les procédés connus. La condensation opérée incessamment dans un réfrigérant ascendant permet, comme on sait, de séparer le gaz ammoniac de l'eau et des bases peu volatiles qui retombent avec l'eau dans le matras renfermant le liquide en ébullition. Cela fait, l'eau mère restée dans le matras a été filtrée, neutralisée et amenée à réaction acidule. Puis on l'a évaporée au bain-marie; on a dosé dans le résidu l'azote organique par la chaux sodée.

Les composés qui renferment ce dernier azote sont, ou les principes azotés initiaux, exhalés sous de faibles tensions par la terre et par les plantes, en même temps que la vapeur d'eau et l'ammoniaque; ou des principes dérivés de l'altération de ceux-là, par les actions combinées de l'air et de l'eau. La fixité relative de ces divers principes azotés et la présence du carbone au nombre de leurs éléments indiquent parmi les produits exhalés par la terre et les plantes la préexistence de certains principes organiques azotés, leurs identiques ou leurs générateurs, et comparables aux ptomaïnes. La dose en était trop faible d'ailleurs pour permettre une étude spéciale.

Voici les résultats observés; ils l'ont été dans le cours des études exposées au Mémoire précédent.

I. — Terre nue.

N° 78. *Terre* S, renfermant $1^{gr},702$ d'azote par kilogramme sec. — Le pot contenait 2139^{gr} de terre (supposée sèche) et 214^{gr} d'eau. Il n'a pas été électrisé.

Durée, du 18 mai au 23 juillet 1889.

Capacité de la cloche qui renferme le pot, 50^{lit} environ.

L'azote fixé sur le système total, déterminé dans le cours de cette expérience, a été trouvé égal aux 2,8 centièmes de l'azote primitif.

Ces conditions étant définies, venons aux composés volatils.

Pendant le cours de l'expérience, on avait introduit de l'eau d'arrosage, en quantité faible d'ailleurs. On a recueilli en plusieurs fois 200^{cc} d'eaux de condensation, par le robinet inférieur de la coupe de verre, avec les précautions signalées plus haut. Cette eau a fourni :

Azote ammoniacal..................	$0^{gr},0012$
Azote organique....................	$0^{gr},0009$

N° 81. *Même terre* S. — Même durée. Poids de la terre (sèche), $3112^{gr} + 311^{gr}$ d'eau. Électrisation (33 volts) (*voir* p. 444).

Durée (de mai à juillet), neuf semaines.

Azote fixé sur la terre pendant le cours de l'expérience, 4,4 centièmes.

On arrose de temps à autre.

On récolte 400^{cc} d'eau de condensation, renfermant :

Azote ammoniacal..................	$0^{gr},0033$
Azote organique....................	$0^{gr},0010$

Il résulte de ces expériences que la terre végétale humide et nue exhale dans l'atmosphère supérieure des traces d'ammoniaque et d'autres composés azotés volatils ; la dose exhalée réellement est même fort supérieure aux chiffres ci-dessus, la terre ayant dû réabsorber à mesure et par places l'ammoniaque et les vapeurs azotées qu'elle exhalait sur d'autres points ; on n'observe donc que la différence compensatrice entre deux effets de signe contraire. Rappelons d'ailleurs que nous avons déjà signalé, M. André et moi (¹), l'émission de l'ammoniaque par un sol illimité et par la terre, placée dans diverses autres conditions.

Ces faits prouvent que la terre végétale, loin de dépouiller entièrement d'ammoniaque et de composés azotés volatils l'atmosphère qui l'environne, en émet, au contraire, une certaine quantité.

II. — Terre avec végétation.

N° 76. *Terre* S, renfermant $1^{gr},702$ d'azote par kilogramme sec.

Le pot contenait 3112^{gr} terre (supposée sèche) + 311^{gr} eau. Non électrisé.

Du 18 mai au 10 juin 1889.

Ensemencé avec Vesce.

Azote fixé pendant l'expérience sur le système total, 6,4 centièmes de l'azote initial. On a arrosé de temps à autre.

L'eau de condensation, récoltée à mesure, représentait en tout 390^{cc}.

Elle a fourni :

Azote ammoniacal...............	$0^{gr},0000$
Azote organique................	$0^{gr},0007$

(¹) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XI, p. 375. *Voir* aussi Boussingault, *Agronomie*, 2ᵉ édit., t. I, p. 292 et *passim*.

Ainsi la végétation, assez active dans cette cloche, a absorbé toute l'ammoniaque qui a pu être émise, en laissant subsister quelque dose des principes azotés volatils. La persistance de ceux-ci se comprend d'autant mieux que ces principes, une fois condensés dans l'eau, ne conservent qu'une tension négligeable; tandis que l'ammoniaque dissoute possède toujours une certaine tension.

N° 77. *Terre* S.

Le pot contenait 3112^{gr} terre et 311^{gr} eau. Non électrisé.

Du 18 mai au 28 juillet 1889.

Ensemencé avec Jarosse.

L'azote fixé pendant l'expérience sur le système total a été trouvé nul. Cependant la plante, envisagée séparément, en a fixé une petite quantité, mais non la terre, qui en a un peu perdu.

On a récolté, dans le cours de cette expérience, 1960^{cc} d'eau de condensation.

Celle-ci renfermait :

Azote ammoniacal..............	$0^{gr},0015$
Azote organique	$0^{gr},0012$

N° 79. Même terre; mêmes poids. Électrisation (33 volts).

Du 18 mai au 13 juin 1889.

Pot ensemencé avec Vesce.

Le système, pendant le cours de cette expérience, a gagné 5,0 centièmes d'azote, par rapport à l'azote initial.

On a récolté 540^{cc} d'eau de condensation.

Elle renfermait :

Azote ammoniacal.........	$0^{gr},0025$
Azote organique	$0^{gr},0011$

N° 80. Même terre; mêmes poids. Électrisation (33 volts). Neuf semaines (mai à juillet).

Pot ensemencé avec Jarosse.

Le système a gagné pendant cette expérience 7,2 cen-

tièmes d'azote, et ce gain a eu lieu uniquement par la terre; la plante, dont la végétation s'est mal faite, ayant éprouvé une perte, légère d'ailleurs, et des moisissures blanches ayant apparu sur le sol, à la fin de l'expérience.

On a récolté : eau de condensation, 1700^{cc}.

Celle-ci renfermait :

Azote ammoniacal..............	$0^{gr},0076$
Azote organique.............. ..	$0^{gr},0011$

On voit combien la dose des matières azotées peu volatiles et dérivées des principes organiques exhalés est ici caractérisée. Cela est dû sans doute à l'altération finale de la plante.

Dans les autres expériences, la végétation sous cloche a paru normale, quoique modérément active.

Les doses d'ammoniaque et de composés azotés, observés en présence des végétaux, méritent d'autant plus l'attention qu'elles sont inférieures à la réalité; en raison de la compensation signalée plus haut et aussi parce que les cloches ont été balayées chaque jour, pendant une heure environ, par un volume d'air triple de celui qu'elles contenaient : circonstance qui a nécessairement éliminé une portion de l'ammoniaque et des produits volatils.

En résumé :

La végétation, dans les conditions où j'opérais, a été constamment accompagnée par une exhalaison d'ammoniaque et d'autres composés volatils; exhalaison très faible d'ailleurs et de l'ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse observé avec la terre nue. Quelque minime qu'elle soit, elle mérite pourtant beaucoup d'attention : d'abord parce qu'elle établit que la terre et les plantes émettent de l'ammoniaque et des corps azotés volatils dans leur état normal; et, en second lieu, parce que les composés azotés volatils émis par les êtres vivants sont souvent doués d'une extrême activité physio-

logique et toxique vis-à-vis des êtres mêmes qui les ont sécrétés.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE CHIMIQUE DES SUCRES;

Par M. BERTHELOT.

L'histoire des sucres s'est accrue depuis quelques années d'un grand nombre d'observations, non moins intéressantes pour la théorie que pour la pratique. Leur caractère d'alcools polyatomiques à fonction simple ou complexe, que j'avais découvert en 1855 et précisé par mes recherches jusqu'en 1862, a été développé et approfondi depuis, suivant la marche ordinaire de la Science. Parmi les conséquences de cette théorie, l'une des plus intéressantes consiste dans leur aptitude à s'associer entre eux et aux autres alcools, sous la forme de composés éthérés; tels sont les *saccharoses,* sucres congénères du sucre de canne, que j'ai étudiés et décrits sous les noms de *tréhalose, mélézitose, mélitose* (1856-1857), ainsi que le composé artificiel correspondant, l'*éthylglucose,* formé par l'association d'une molécule de glucose et de deux molécules d'alcool éthylique.

La théorie indiquait dès l'origine que ce groupe d'éthers doit être fort complexe. Non seulement il peut exister des saccharoses formés par l'association de deux glucoses, tels que le sucre de canne et le tréhalose; mais on connaît également l'existence de triglucosides et ceux-ci peuvent être engendrés de deux manières :

Soit par une nouvelle molécule de glucose, associée avec un diglucoside, tel qu'un saccharose déjà formé à molécules égales, lequel peut fixer une et plusieurs molécules additionnelles, en vertu de sa fonction alcoolique non encore épuisée;

Soit par une molécule de glucose, associée à deux autres molécules, en vertu de la fonction aldéhydique, qui coexiste dans le glucose avec la fonction alcoolique : en vertu de cette dernière réaction, il se formerait des corps analogues à l'acétal.

Quoi qu'il en soit, ces glucosides trialcooliques, dont l'éthylglucose fournissait un premier exemple, se sont multipliés depuis, et l'on a rapporté à leur type deux des sucres complexes que j'avais découverts autrefois, savoir le mélézitose et le mélitose, ou plutôt son dérivé, le raffinose.

En effet, les sucres que j'avais signalés en 1856 et 1857 ont été retrouvés dans d'autres végétaux. Le tréhalose d'abord a été observé, peu de mois après la publication de mon travail, par Mitscherlich (sous le nom de *mycose*) et plus récemment par M. Muntz, dans un grand nombre de mucédinées.

Le mélézitose a été étudié de nouveau par M. Villiers, qui l'a extrait, sur mes indications, de la manne de l'*Alhagi Maurorum*, puis par M. Alékhine [1]. Enfin, le mélitose, ou plutôt le raffinose, a été l'objet de nombreux travaux, sur lesquels je reviendrai tout à l'heure. Par suite de ces recherches, les premières notions qui concernent ces divers sucres ont été perfectionnées, comme il est inévitable dans la Science et comme les faibles quantités de matière et l'imperfection des instruments dont on disposait alors le font aisément concevoir.

J'ai eu moi-même occasion de faire quelques observations nouvelles à cet égard et je demande la permission de les présenter ; les unes concernent une classe nouvelle de dérivés polyglucosiques, dans lesquels les glucoses, au lieu de former des combinaisons stables, de l'ordre des éthers et des saccharoses, engendrées avec élimination de l'eau constitutive, sont au contraire associés dans l'état de

---

[1] *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 532.

composés de l'ordre des hydrates salins, faciles à dissocier, et que les dissolvants ordinaires, eau et alcool, suffisent à résoudre dans leurs composants. Les autres faits sont relatifs à l'étude individuelle du raffinose, de ses hydrates et de sa fermentation fractionnée.

I. — Glucosates analogues aux hydrates.

J'ai observé un glucosate spécial, dans un flacon renfermant du sucre interverti, préparé il y a une trentaine d'années, avec un soin tout particulier, lors de mes anciennes recherches sur les sucres. Le liquide sirupeux obtenu tout d'abord s'était rempli peu à peu de groupes sphéroïdaux de cristaux rayonnés, de même apparence que le glucose ordinaire, avec lequel on les a probablement confondus en général. Cependant le corps que j'ai obtenu ne lui est pas identique.

J'ai séparé ces cristaux et je les ai déposés sur du papier buvard, pour les débarrasser de l'eau mère sirupeuse qui les imprégnait. Cette opération a été fort longue; il a fallu renouveler un grand nombre de fois le papier, en évitant d'exercer une pression susceptible d'écraser les masses cristallines, et cependant en divisant la masse et en opérant de façon à absorber l'eau mère par capillarité. Au bout de quelques semaines, j'ai obtenu une matière blanche et légère, cristalline, ne tachant aucunement le papier, même avec le concours d'une forte pression, toute pareille par ses apparences au glucose purifié.

Elle en possède d'ailleurs la formule. En effet, ce corps, séché à 110°, a perdu 10,3 centièmes d'eau par rapport au résidu sec; c'est-à-dire 9,1 centièmes du poids de la matière initiale.

Analysé dans sa forme primitive, il a donné :

$$C = 36,2$$
$$H = 7,3$$

La formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2,$$

exige en centièmes :

$$C = 36,36$$
$$H = 7,07$$

et une perte d'eau, pour H^2O^2 : 9,09.

Ces résultats répondent aux formules suivantes :

$C^{12}H^{12}O^{12}$ à l'état anhydre ; ou un multiple ;
$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$ à l'état ordinaire ; ou un multiple.

Le pouvoir réducteur sur le tartrate de cuivre et de potasse a été trouvé aussi répondre sensiblement à celui du glucose, à 2 centièmes près.

On a fait fermenter avec la levure de bière un poids de ce glucose égal à $0^{gr},270$.

Le volume de l'acide carbonique trouvé, réduit à 0° et $0^{m},760$, en tenant compte, d'une part, de la tension de la vapeur d'eau, et d'autre part du gaz resté dissous dans le liquide aqueux (d'après les coefficients de solubilité de Bunsen pour la température de la réaction), répondait à un poids réel de ce gaz égal à $0^{gr},123$; ce qui représenterait en glucose : $0^{gr},276$ d'après le calcul théorique. Ce résultat est aussi approché que possible, surtout si l'on remarque que le calcul théorique n'est pas absolument vérifié dans la fermentation alcoolique. Quoi qu'il en soit, il est permis de conclure de ces chiffres que, à la façon du glucose ordinaire, le composé obtenu était entièrement fermentescible.

Ce qui caractérise ce corps, c'est son pouvoir rotatoire, lequel a été trouvé

$$\alpha_D = +32°,2$$

après quarante-huit heures de dissolution, et à la température de 21° ; ce pouvoir étant rapporté au corps anhydre,

dissous dans 10 parties d'eau et à la lumière du sodium. Or, cette valeur du pouvoir rotatoire est à peine supérieure à la moitié de celui du glucose ordinaire (+ 52°); il distingue donc nettement le nouveau composé.

En raison de son origine, on doit le regarder comme une combinaison de glucose et de lévulose, l'un des deux sucres jouant le rôle de cristallisation par rapport à l'autre. Si l'on calcule la proportion des deux composants, d'après la valeur du pouvoir rotatoire, en admettant que le composé est dissocié dans sa dissolution aqueuse, on aurait un composé formé par :

1 molécule de lévulose + 5 molécules de glucose.

Les dissolvants le dédoublent en effet; car, une fois dissous dans l'eau ou dans l'alcool, on ne peut plus le faire recristalliser avec sa composition initiale et l'on finit dans les évaporations par obtenir uniquement des cristaux de glucose ordinaire, avec toutes ses propriétés, mêlés avec une eau mère peu ou point cristallisable.

Il existe plusieurs composés de cet ordre, formés en proportions différentes, comme les hydrates salins. En effet, j'ai déjà eu entre les mains, il y a longtemps, un composé du même genre, préparé par Gélis, parfaitement blanc et sec, et dont le pouvoir rotatoire (teinte de passage) était égal à + 15°; ce qui répondrait aux rapports :

1 molécule de lévulose + 3 molécules de glucose.

On pourrait en rapprocher encore le sucre neutre, signalé par divers observateurs comme un produit intermédiaire dans la fermentation alcoolique. Il répondrait en effet aux rapports :

1 molécule de lévulose + 2 molécules de glucose.

Mais je ne sais si ce composé a jamais été isolé à l'état

cristallisé; tandis que les deux précédents ont subi ce contrôle.

J'ai obtenu une combinaison du même ordre, en cherchant à extraire le raffinose des tourteaux de coton, où il a été signalé par M. Ritthausen. Pour l'obtenir, 50kg de tourteaux (venus d'une fabrique de Marseille) ont été traités par portions successives, dans un digesteur, au moyen d'alcool à 85°. On a distillé l'alcool, amené le résidu aqueux en consistance de sirop et laissé reposer. Au bout de quelques semaines, la cristallisation a commencé. On a placé à ce moment la liqueur dans des assiettes plates, sous une très faible épaisseur, et il s'y est formé peu à peu des centres cristallins rayonnés, qui ont absorbé la majeure partie du liquide.

Au bout de quelques mois, la cristallisation était fort avancée, sans pourtant que la masse fût entièrement solidifiée. On a transporté alors les cristaux imprégnés d'eau mère sur du papier buvard et on les a laissé égoutter par capillarité, sous une très faible pression, en évitant de les écraser. De temps en temps, on renouvelait le papier. L'égouttage a été extrêmement long, à cause de la viscosité de l'eau mère. Cependant on a fini, après trois mois (été 1886), par obtenir des cristaux qui ne tachaient plus aucunement le papier. Une fois amenés à cet état, ils ne doivent être ni lavés à l'alcool, ni traités par aucun dissolvant, lequel les dédoublerait.

Leur pouvoir rotatoire a été trouvé dirigé vers la droite et égal à

$$\alpha_D = 80°.$$

On a opéré cette déterminatiou avec une solution aqueuse au dixième.

Ce chiffre est inférieur d'un cinquième environ à celui du raffinose (+104°); mais il est fort voisin de celui que j'avais observé autrefois avec le mélitose

$$\alpha_j = +88°,$$

teinte de passage. On sait que les déterminations de la teinte de passage (α_j) fournissent des nombres un peu plus forts que celles faites avec la lumière du sodium (α_D) : l'écart est d'un dixième environ pour le sucre de canne.

Ces cristaux peuvent être rapprochés du *mélitose,* sucre que j'ai extrait autrefois de la manne d'Eucalyptus, traitée par l'eau seule; mais je ne saurais pourtant en affirmer l'identité complète, ne possédant plus les termes de comparaison nécessaires.

Quoi qu'il en soit, le nouveau composé que j'ai isolé se présente, de même que le mélitose, sous la forme de cristaux tendres, un peu mous, extrêmement fins, rappelant le glucose plutôt que le raffinose, lequel se sépare en mamelons durs et grenus. Ils m'ont offert aussi la propriété suivante, qui est caractéristique.

Leur dissolution, traitée par la levure de bière, n'a fermenté que partiellement et de façon à produire une dose d'acide carbonique à peu près égale à la moitié de la dose correspondant au même poids de glucose. Il restait dans la liqueur, à côté de l'alcool formé, un liquide sucré incristallisable, non fermentescible par la levure, et analogue à l'eucalyne. Le sucre ainsi obtenu est donc une combinaison de deux principes sucrés, dont l'un peu ou point fermentescible par la levure.

Mais cette combinaison n'est pas comparable aux saccharoses. En effet, si on la traite par l'alcool bouillant, elle se dédouble en raffinose et en sucre liquide. Préparé ainsi, par le dédoublement du glucosate complexe que je viens de décrire, traité au moyen de l'alcool bouillant, le raffinose se sépare lentement, pendant le refroidissement, ou même plus tard; et il se manifeste sous la forme de cristaux durs et grenus, adhérant aux parois du vase, tout à fait distincts de ceux du composé primitif. En même temps, le sucre liquide reste dans les eaux mères.

Si l'alcool est trop peu abondant ou trop concentré

pendant ce traitement, il s'en précipite, au moment du refroidissement, une couche sirupeuse, entraînant la majeure partie du raffinose. Ce sirop, traité ensuite par l'alcool à 90°, ne s'y dissout pas tout d'abord. Mais, au bout de quelques jours, dans un vase simplement couvert avec une lame de verre, il se développe des cristaux un peu mous, sous la couche alcoolique, et la masse tout entière éprouve peu à peu la même transformation, en absorbant de l'eau de cristallisation, tandis qu'une partie de l'alcool s'évapore.

D'après ces observations, il est clair que, si l'on emploie l'alcool bouillant pour purifier par dissolution les cristaux primitifs, on obtiendra seulement du raffinose. Celui-ci, d'après mes essais, se sépare également au début, dans une eau mère aqueuse amenée en consistance de sirop, et dont on provoque la cristallisation rapide à l'aide de quelques cristaux de raffinose préexistants.

Il résulte de ces faits que l'on peut obtenir, à côté des saccharoses et des éthers proprement dits dérivés de deux ou de trois molécules de glucoses, certaines autres combinaisons moins stables, résultant soit de la simple association de deux glucoses entre eux, ou de celle d'un saccharose véritable, tel que le raffinose, avec un autre hydrate de carbone. Mais leur association est moins étroite que celle des deux glucoses constitutifs des saccharoses. Au lieu d'être comparable, comme cette dernière, à la constitution des éthers proprement dits, elle doit être rapprochée des hydrates et des alcoolates, faciles à dédoubler sous toutes sortes d'influences. Il est probable que certains hydrates de carbone, naturels ou artificiels, signalés par les auteurs, appartiennent à ce nouveau groupe de combinaison.

J'ajouterai qu'il existe des distinctions analogues pour les combinaisons que les alcools forment avec les acides : à côté des combinaisons stables formées avec élimination d'eau, il existe des chlorhydrates, des acétates et d'autres composés

moins stables, formés par addition pure et simple, et que l'action d'un dissolvant, tel que l'eau ou l'alcool, suffit à dissocier; composés dont la formation précède celle des éthers proprement dits.

Quoi qu'il en soit, les faits que j'ai observés rappellent les difficultés que l'on rencontre souvent dans la préparation des sels doubles; ils fournissent une nouvelle preuve du rôle tout spécial des dissolvants dans l'extraction des principes immédiats. En effet, suivant que l'on emploie l'eau ou l'alcool, on peut obtenir soit du raffinose pur, soit ce même principe combiné à un autre hydrate de carbone. La même diversité de produits peut résulter aussi de l'emploi des germes de cristaux, si efficaces pour déterminer la séparation de tel ou tel principe dans une même liqueur.

Une question maintenant se pose naturellement : la combinaison du raffinose avec un autre hydrate de carbone que je viens de décrire, après l'avoir extraite des tourteaux de coton, est-elle identique avec le mélitose, que j'avais préparé en 1856 au moyen de la manne d'eucalyptus? ou bien ce mélitose ne serait-il autre que le raffinose lui-même, incomplètement purifié? La presque identité du pouvoir rotatoire, fort différent de celui du raffinose, et la similitude des apparences physiques et des conditions de préparation, m'avaient fait pencher vers la première opinion dans une Note préliminaire publiée en 1886, et qui résumait certains des faits exposés dans le présent Mémoire. Mais je ne crois plus pouvoir affirmer aujourd'hui cette identité, en raison de quelques différences de propriétés entre les deux corps, qui demanderaient a être éclaircies. Pour vider la question, il faudrait posséder un échantillon du produit original préparé depuis trente-trois ans, ou trouver une manne qui fournit une matière tout à fait identique.

Toutefois la parenté étroite du mélitose et du raffinose a été signalée par MM. Ritthausen, Tollens, Scheibler et

par tous les observateurs qui se sont occupés de ces principes sucrés. M. Tollens a même réussi à extraire le raffinose d'un échantillon de manne d'Eucalyptus, analogue à celui que j'avais étudié autrefois; mais non identique : car, d'après la description de M. Tollens, il s'en distinguerait par sa consistance et par certains autres caractères. La seule conséquence ferme qu'il convienne de retenir de ces comparaisons, c'est la grande diffusion des sucres précédents dans le règne végétal, ainsi que l'importance du rôle qu'ils jouent dans les mélasses et dans l'extraction même du sucre de canne.

II. — Nouvelles observations sur le mélitose ou raffinose.

J'ai exposé dans la première Partie de ce Mémoire comment le mélitose pur, ou séparé d'un hydrate de carbone avec lequel il se trouve associé par cristallisation, a été retrouvé dans certaines mélasses par M. Loiseau, qui l'a appelé *raffinose*, et dans le tourteau de coton, par M. Ritthausen. Il a été depuis lors l'objet d'études approfondies par MM. Scheibler, Tollens, etc., études dont le cadre restreint de ce Mémoire ne saurait me permettre de retracer l'histoire et le développement. Je me bornerai à y ajouter quelques nouvelles observations.

En effet, j'ai eu occasion d'étudier de nouveau en 1887 et 1888 le mélitose extrait des tourteaux de coton, et je demande la permission de donner ici quelques faits tirés de mon cahier d'expériences.

Le saccharose dont il s'agit se présente sous des aspects différents, suivant les conditions de sa cristallisation.

Lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool, on l'obtient d'ordinaire en petits cristaux durs, grenus, parfois très fins, qui renferment 15,1 centièmes d'eau de cristallisation : c'est la forme ordinaire signalée par MM. Loiseau, Scheibler, Ritthausen, Tollens; elle répond à la formule

$C^{36}H^{32}O^{32} + 5H^2O^2$, généralement adoptée aujourd'hui. Cette formule, proposée il y a quinze ans par M. Loiseau, implique la constitution du raffinose, en tant que formé par l'union de trois molécules de glucose : ce qui a été confirmé par les travaux récents de M. Scheibler, qui en a constaté le dédoublement par les acides, au moyen de l'hydrazine. J'en donnerai tout à l'heure d'autres preuves.

J'ai obtenu aussi un autre hydrate. En opérant en présence de l'alcool aqueux, le mélitose ou raffinose se sépare souvent sous la forme d'un sirop, qui se solidifie seulement au bout de plusieurs jours, en cristaux lamelleux, d'un aspect tout différent du précédent et répondant à la formule $C^{36}H^{32}O^{32} + 6H^2O^2$.

Ces cristaux, obtenus dans une série de cristallisations successives et de préparations distinctes, puis séchés rapidement avec du papier buvard, ont fourni les quantités d'eau suivantes (perte à 110°) en centièmes :

V_1.	V_2.	Y.	Z_1.	A_2.	A_6.
17,1	17,0	18,0	17,7	17,0	17,5

Ces nombres répondent à la formule

$$C^{36}H^{32}O^{32} + 6H^2O^2,$$

laquelle exige : eau = 17,7 centièmes.

Le pouvoir rotatoire de la dissolution de cet hydrate a été trouvé le même que celui du raffinose ordinaire, soit + 104°, rapporté au même état.

Peut-être existe-t-il un troisième hydrate :

$$C^{36}H^{32}O^{32}, 4H^2O^2;$$

correspondant au produit séché à froid sur l'acide sulfurique (Tollens); ou bien au produit cristallisé dans l'alcool extrêmement concentré (lequel produit renferme seulement, d'après mes analyses : 12,5 centièmes d'eau). Mais

on peut craindre qu'il ne s'agisse du second hydrate, dissocié partiellement.

La fermentation alcoolique du raffinose m'a présenté certaines particularités dignes d'intérêt. Ce sucre fermente en totalité, comme M. Tollens l'a reconnu, sous l'influence d'une bonne levure de bière. Mais, si l'on emploie une levure affaiblie, telle que celle que l'on trouve souvent chez les boulangers, la fermentation peut être partielle : elle s'arrête alors, après 48 heures, au voisinage du tiers de son terme complet; sans aller plus loin, même au bout de deux semaines. J'ai observé ce fait un grand nombre de fois, à plusieurs époques différentes, en opérant vers la température de 25° à 30°, avec des levures qui avaient cependant la propriété de produire la fermentation complète du sucre de canne et du glucose en 48 heures; je l'ai vérifié expressément, par des épreuves et des mesures simultanées. C'est ce que montrent les essais suivants, dans lesquels je donne des observations faites sur des préparations distinctes de raffinose, traitées d'ailleurs simultanément par une même levure dans chaque série, et sans omettre aucun essai. La proportion de l'acide carbonique est exprimée en poids et rapportée à 100 parties de raffinose anhydre. On a pesé également la matière demeurée en dissolution, après l'avoir évaporée et desséchée à 100°.

Première série.

	V.	Y.	X.	Z.	T.	Θ.
CO^2..........	16,2	16,6	16,6	14,6	17,0	16,4
Résidu fixe...	70,7	69,8	73,1	67,2	74,0	75,4

Surpris de ces résultats, j'ai répété les expériences quelques semaines après, avec d'autres échantillons, préparés au moyen des précédents par voie de recristallisation et avec une levure également nouvelle, mais toujours de même origine.

Cette fois, j'ai déterminé en outre la proportion centésimale (rapportée au poids initial) du sucre réducteur (par le tartrate de cuivre) dans le résidu, en le calculant comme glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$. J'ai ainsi déterminé, dans un cas, l'alcool.

Ces déterminations ont été faites dans trois cas sur des échantillons de l'hydrate à $6H^2O^2$; dans un cas sur l'hydrate ordinaire à $5H^2O^2$.

Seconde série.

	A_2.	C_4 (hydrate ordinaire).	A_1.	A_6.	Sucre de canne.	Glucose.
CO^2...........	14,7	16,2	17,4	15,6	47,0	43,5
Résidu fixe.....	75	71,5	67	74,3	»	»
Sucre réducteur de ce résidu..	32	38	32	30	»	»

Dans l'expérience faite avec l'échantillon A_6, on a en outre déterminé le poids de l'alcool (d'après la densité absolue des produits distillés): ce poids a été trouvé égal à 16 centièmes. La somme des produits obtenus avec cet échantillon est dès lors 106 centièmes : ce qui établit la fixation de l'eau.

On ne saurait atteindre une concordance plus grande dans de semblables essais, où l'action de la levure risque toujours de ne pas s'arrêter à un terme rigoureusement fixe. Cependant, tels qu'ils sont, ces résultats semblent traduire un premier dédoublement du raffinose, lequel se séparerait d'abord en un glucose, qui fermente et disparaît ; tandis qu'il resterait : soit un second sucre de la famille des saccharoses, susceptible d'exercer un certain pouvoir réducteur, comme le lactose ; soit un mélange de deux glucoses, dont un seul réducteur. L'équation suivante

$$C^{36}H^{32}O^{32} + 2H^2O^2$$
$$= C^{24}H^{22}O^{22}, H^2O^2 \text{ (ou } 2C^{12}H^{12}O^{12}) + 2C^2O^4 + 2C^4H^6O^2$$

exigerait, pour 100 parties de raffinose :

CO^2		17,5
Alcool		18,3
Résidu	pour $2C^{12}H^{12}O^{12}$	71,4
	pour $C^{24}H^{22}O^{22}$	67,9

Le pouvoir réducteur, calculé pour un seul équivalent de $C^{12}H^{12}O^{12}$, répondrait au poids 35,7.

Cette équation d'ailleurs, de même que celle de la fermentation alcoolique du glucose et du saccharose, ne saurait être qu'approximative, en raison des produits accessoires de toute fermentation alcoolique.

Ajoutons, en terminant, que huit jours après la publication que j'ai faite de ces résultats, en les présentant à l'Académie des Sciences (7 octobre 1889), M. Loiseau a fait connaître qu'il avait aussi reconnu l'existence d'un dédoublement analogue du même sucre, dans deux expériences demeurées jusque-là inédites et dès lors postérieures aux miennes par leur publication; la levure de la fermentation basse donne lieu à une destruction totale du raffinose; tandis que la levure de la fermentation haute produit le même dédoublement que je viens de signaler.

SUR LA FERMENTATION FORMÉNIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

M. Schlœsing a présenté récemment de nouvelles et intéressantes observations sur la fermentation forménique du fumier et sur la décomposition de l'eau qui l'accompagne. Peut-être ne sera-t-il pas inutile d'insister sur la théorie de ces phénomènes et sur leurs caractères généraux.

Cette fermentation, en effet, peut être rapprochée de la fermentation alcoolique des hydrates de carbone, au point de vue des corps qui y concourent et de son mécanisme thermochimique, aussi bien que des agents qui la déterminent.

On sait que la fermentation alcoolique est accompagnée par la fixation des éléments de l'eau, lorsqu'elle se produit aux dépens des saccharoses, et même de l'amidon et des celluloses. Mes déterminations calorimétriques permettent d'évaluer la chaleur dégagée pendant ces diverses phases. L'eau se fixe d'abord avec un premier dégagement de chaleur, qui s'élève à $+ 6^{Cal}$ environ pour la cellulose formant une molécule de glucose dissous (180^{gr}), et à $+ 4^{Cal}$ pour une molécule du sucre de canne (342^{gr}) qui s'intervertit. Puis le glucose se dédouble en alcool et en acide carbonique, en dégageant une quantité de chaleur nouvelle et plus considérable, soit $+ 43^{Cal},2$, tout restant dissous, ou $+ 32^{Cal},0$, l'acide carbonique devenant gazeux : nombres que la considération des produits accessoires ne modifierait que faiblement. Or, l'acide carbonique ainsi fabriqué dans la fermentation alcoolique, envisagée à partir des celluloses ou des saccharoses, tire en partie son oxygène des éléments de l'eau; tandis que l'alcool emprunte à ceux-ci la totalité de leur hydrogène.

C'est précisément le cas pour la fermentation forménique. D'après les observations de M. Schlœsing, le formène et l'acide carbonique se produisent presque à volumes égaux, surtout vers la fin. En raison de ces rapports et en faisant abstraction des composés amidés décomposés, qui sont en proportion minime (ils renferment 1,55 centième d'azote) et qui ne dégagent point d'azote libre, la matière détruite pour donner naissance aux gaz développés pendant le cours de la réaction peut être regardée comme formée principalement par des celluloses et de l'eau. Dès lors, on en peut représenter la fermentation, au moins comme pre-

mière approximation, par la formule suivante :

$$n C^{12} H^{10} O^{10} + n H^2 O^2 = 3n C^2 O^4 + 3n C^2 H^4.$$

La fixation de l'eau a lieu ici, comme dans la fermentation alcoolique ; elle accompagne le phénomène (ou le précède peut-être?). Tout l'hydrogène de cette eau entre de même dans l'un des produits ; tandis que son oxygène concourt à former l'acide carbonique. La chaleur totale dégagée en vertu de cette équation, d'après mes déterminations, serait de $+ 41^{Cal},0 \times n$, les produits étant gazeux ; chiffre un peu supérieur à la chaleur totale dégagée dans la fermentation alcoolique, dans les conditions ordinaires, et qui en deviendrait à peu près triple, si l'alcool prenait un état gazeux comparable à celui du formène.

La fermentation forménique des hydrates de carbone donne donc lieu, comme toutes les fermentations en général, à un dégagement de chaleur considérable (1) ; bien qu'elle soit accompagnée par un phénomène endothermique, la décomposition de l'eau.

NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LES DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES ENTRE L'OXYGÈNE ET LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES;

Par M. BERTHELOT.

J'ai indiqué comment les déplacements réciproques entre l'oxygène, d'une part, et, d'autre part, les éléments halogènes, chlore, brome, iode, combinés soit aux mé-

(1) *Essai sur la Mécanique chimique*, t. II, p. 55. J'ai insisté dès 1865 sur cette assimilation des fermentations avec les phénomènes endothermiques.

taux, soit aux métalloïdes, soit à l'hydrogène, sont prévus par la théorie thermochimique et vérifiés exactement par l'expérience ([1]); j'ai étendu récemment ces relations au fluor. Je me propose d'exposer aujourd'hui l'interprétation de diverses réactions du même ordre, plus délicates et accomplies dès la température ordinaire. Je commencerai par l'acide chlorhydrique, puis j'exposerai mes observations sur les acides bromhydrique et iodhydrique.

I. — Acide chlorhydrique et oxygène.

La formation de l'acide chlorhydrique étendu par ses éléments gazeux (H + Cl) dégage

$$+\,39^{\mathrm{Cal}},3,$$

tandis que celle de l'eau liquide par ses éléments gazeux (H + O) dégage seulement

$$+\,34^{\mathrm{Cal}},5:$$

aussi l'oxygène ne décompose-t-il pas à froid l'acide chlorhydrique étendu; tandis que le chlore décompose l'eau dès la température ordinaire, avec formation simultanée des oxacides du chlore, comme la théorie l'indique. J'ai développé ailleurs ces réactions ([2]).

Mais le gaz chlorhydrique possède au contraire une chaleur de formation

$$+\,22^{\mathrm{Cal}},0$$

inférieure à celle du gaz aqueux

$$+\,29^{\mathrm{Cal}},5:$$

du moins vers la température ordinaire; car ces deux quantités deviennent égales vers 2000° ([3]), et la chaleur

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 480 à 502.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 322.
([3]) Même Recueil, 6e série, t. IV, p. 78.

de formation du gaz chlorhydrique l'emporte à une température plus haute. De là diverses réactions et équilibres, variables avec la température, les proportions relatives, etc., que j'ai étudiés ailleurs ([1]) et qui ont été l'objet des recherches récentes de divers savants.

La théorie indique que ces équilibres doivent pouvoir se manifester dès la température ordinaire, en opérant convenablement : par exemple avec l'acide chlorhydrique fumant, lequel est un mélange de divers hydrates avec l'acide anhydre. Cependant je n'ai pas trouvé que cet acide, *lorsqu'il est parfaitement pur,* éprouve aucune décomposition à froid, même lorsqu'on l'expose à une lumière solaire modérée : je dis lorsqu'il est parfaitement pur, car il suffit d'une trace de certaines matières étrangères pour en provoquer la décomposition.

Au contraire, j'ai reconnu qu'on peut déterminer le déplacement du chlore par l'oxygène dans l'acide chlorhydrique, même à froid, en ajoutant à l'acide chlorhydrique fumant certains chlorures métalliques, dont l'influence est assimilable à celle des anciennes actions dites *de contact ;* elle résulte, en réalité, de la formation de composés intermédiaires, qui servent en quelque sorte d'échelons pour l'accomplissement de la réaction.

Tel est particulièrement le *chlorure manganeux*. Ayant introduit dans un grand flacon plein d'air une vingtaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant très pur, ce flacon a pu être exposé à l'action directe d'un soleil d'été de nos climats, pendant plusieurs semaines, sans que ni l'atmosphère ni la liqueur aient acquis l'odeur du chlore, ou la faculté de décolorer une solution étendue d'indigo. Mais, si l'on ajoute à la liqueur quelques décigrammes de chlorure manganeux pur, elle se teinte peu à peu à la lumière diffuse, ou mieux à la lumière solaire, et

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 500.

elle acquiert la teinte brune du composé spécial, qui précède la préparation du chlore dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse : je veux dire le chlorhydrate de perchlorure de manganèse aisément dissociable, que j'ai décrit précédemment ([1]). Cette teinte augmente pendant plusieurs jours jusqu'à une certaine limite. En même temps, l'atmosphère supérieure se charge de chlore gazeux, que l'on peut isoler du flacon sans aucune réaction chimique et par simple aspiration : les gaz ainsi aspirés possèdent l'odeur du chlore, décolorent l'indigo (très étendu), décomposent l'iodure de potassium. La liqueur inférieure, dont ils se sont dégagés, acquiert en même temps les propriétés oxydantes et décolorantes d'une solution de chlore.

Il suffit d'une trace de chlorure manganeux pour produire ces phénomènes. Ils ne se manifestent pas d'une façon instantanée, mais peu à peu, au fur et à mesure de l'action exercée par l'oxygène de l'atmosphère supérieure.

Cette formation de chlore résulte de l'absorption de l'oxygène ordinaire par la liqueur et de la dissociation du chlorhydrate de perchlorure de manganèse, formé par suite de cette absorption et de la présence d'un excès d'hydracide non saturé d'eau.

Si l'on élimine le chlore dans l'atmosphère supérieure, par aspiration ou par tout autre procédé, et si on le remplace par du gaz chlorhydrique mêlé d'oxygène, le phénomène se reproduit; et il est clair qu'il pourra se reproduire indéfiniment, en vertu d'un mécanisme connu de dissociation, qui régénère sans cesse une nouvelle dose de chlore libre, d'acide chlorhydrique et de chlorure manganeux. Mais l'*addition simultanée de l'oxygène et du gaz chlorhydrique,* à dose convenable, est indispensable pour maintenir les conditions de l'équilibre, qui engendre le

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXII, p. 464.

chlore et pour en permettre la régénération incessante. Si l'on n'introduisait pas de gaz chlorhydrique en dose convenable en même temps que l'oxygène, la réaction s'arrêterait vers le terme où, tout l'acide chlorhydrique libre, c'est-à-dire non saturé d'eau, ayant disparu dans le système, il n'existerait plus que des hydrates chlorhydriques saturés d'eau et tels que le gaz chlorhydrique ne possède plus de tension appréciable.

En fait, j'ai constaté, par des épreuves distinctes, que l'acide chlorhydrique étendu d'eau et non fumant, amené au delà du degré où l'hydracide n'est plus entraîné en proportion appréciable par un courant d'air ([1]), cesse d'être décomposé par l'oxygène, même en présence du chlorure manganeux.

Le chlorure manganeux est particulièrement apte à produire ces phénomènes. Avec le perchlorure ferrique, introduit dans l'acide chlorhydrique fumant, on obtient aussi des indices de réaction sur une solution étendue d'indigo, mais cette réaction est presque insensible et difficile à manifester; sans doute, parce que la tension du chlore dans le perchlorure de fer est extrêmement faible à la température ordinaire.

C'est d'ailleurs à des relations du même ordre, intervenant également avec formation de composés intermédiaires dissociés, qu'est dû le déplacement du chlore par l'oxygène de l'air dans l'acide chlorhydrique, tel qu'il a été utilisé en grand par l'industrie dans ces dernières années. La théorie en est, au fond, pareille.

Ainsi, dans le procédé Deacon, il existe, ou il se forme d'abord un chlorure cuivrique, qui tend à se dissocier par l'action de la chaleur en chlorure cuivreux et chlore. L'oxygène libre que l'on fait arriver sur la matière solide réagit sur le chlorure cuivreux pour former un oxychlo-

---

([1]) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 149.

rure. De ces deux réactions concourantes, il résulte, en définitive, du chlore libre et de l'oxychlorure de cuivre. Ce dernier, attaqué par une nouvelle dose de gaz chlorhydrique, régénère du chlorure cuivrique, et les réactions précédentes recommencent, en régénérant ainsi du chlore d'une façon indéfinie, au moyen d'une dose limitée de sel de cuivre.

On voit par ces observations comment les énergies en quelque sorte latentes, et susceptibles, en principe, de produire des phénomènes exothermiques, mais qui ne les produisent pas en fait dans des circonstances données, peuvent cependant être rendues manifestes par l'intervention de certains agents, opérant seulement comme échelons intermédiaires et capables de développer des réactions indéfinies : c'est là, comme je l'ai montré en 1865, toute la théorie thermochimique des actions de présence.

II. — Acide bromhydrique.

La chaleur de formation de l'acide bromhydrique étendu, depuis l'hydrogène gazeux et le brome

$$+33^{\mathrm{Cal}},5,$$

d'après mes déterminations, est sensiblement la même que la chaleur de formation de l'eau liquide, depuis l'hydrogène et l'oxygène gazeux :

$$+34^{\mathrm{Cal}},5.$$

Aussi conçoit-on la possibilité des déplacements réciproques de ces deux éléments unis à l'hydrogène, suivant que l'on détermine la formation de tels ou tels composés auxiliaires, susceptibles de faire intervenir des énergies complémentaires qui rendent possible la réaction, en compensant la différence entre $34^{\mathrm{Cal}},5$ et $33^{\mathrm{Cal}},5$; ou bien, au contraire, qui facilitent la réaction inverse, en augmentant

l'écart thermique correspondant. Mais c'est la présence de l'eau en excès qui rend possible cette équipollence, à cause de la formation des hydrates bromhydriques et des

$$+ 20^{Cal},0$$

qu'elle représente.

En l'absence de l'eau, l'oxygène détruit (vers 400° à 500°) le gaz bromhydrique (¹), conformément à la théorie : la formation de l'eau gazeuse par ses éléments gazeux dégageant $+ 29^{Cal},5$ et celle du gaz bromhydrique par ses éléments gazeux $+ 13^{Cal},5$ seulement.

La même réaction a lieu à froid, lorsqu'on opère en présence d'une dose d'eau insuffisante pour former les hydrates saturés d'eau ; je veux dire avec l'acide bromhydrique fumant, condition dans laquelle il existe une dose plus ou moins considérable d'hydracide anhydre dans les systèmes. Mais alors cette action est arrêtée presque aussitôt par la formation du perbromure d'hydrogène, le brome mis en liberté s'unissant à mesure avec l'hydracide en excès. En effet :

HBr concentré $+ Br^2$ gaz $= HBr^3$ dissous dégage..... $+ 9^{Cal},2$.

L'acide bromhydrique excédant dégage ainsi, en s'unissant au brome produit par la réaction, une quantité de chaleur comprise entre $9^{Cal},2$ et 10^{Cal}, suivant la dilution, d'après les mesures directes de cette quantité de chaleur (²).

Cette donnée jouant un rôle essentiel dans l'interprétation des phénomènes, il convient de dire comment elle a été mesurée.

Voici les données de la détermination relative à la *chaleur de formation du perbromure d'hydrogène :*

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 501. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XVI, p. 446.

(²) Voir aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXI, p. 378. — La formation similaire du perbromure de potassium dégage $+ 11^{Cal},5$.

1° Formation avec une solution d'acide bromhydrique étendu.

On a dissous d'abord, dans 400^{cc} d'eau, 20^{cc} d'une solution à peu près saturée d'acide bromhydrique, d'une densité égale à 1,781, renfermant environ $HBr + 2,2H^2O^2$ [1]. Après quelque temps, on a dissous dans cette liqueur 12^{gr},540 de brome, renfermé dans une ampoule scellée, que l'on a brisée sous le liquide du calorimètre, et l'on a mesuré la chaleur dégagée pendant cette seconde opération. Tout calcul fait, on a trouvé :

Pour Br^2 liquide (160^{gr})

Première expérience	+ 2^{Cal},00
Seconde expérience	+ 2^{Cal},00
Moyenne	+ 2^{Cal},00

La vaporisation du brome liquide, à la température ordinaire, absorbant + 8^{Cal},0 d'après mes déterminations et calculs antérieurs, on voit que la réaction

Br^2 gaz, dissous dans HBr étendu, dégage : + 10^{Cal},0.

2° Formation avec une solution d'acide bromhydrique saturée (densité 1,781).

La même expérience a été faite en plaçant la solution d'acide bromhydrique dans un tube de verre mince, immergé dans l'eau du calorimètre. On a fait couler dans ce tube la même quantité de brome, en agitant la liqueur intérieure avec un petit thermomètre. Le tube contenant l'acide bromhydrique concentré était d'ailleurs lui-même agité dans l'eau du calorimètre, de façon à lui céder sa chaleur. On a pris soin de faire durer les mesures jusqu'à ce que le petit thermomètre, immergé dans l'acide du tube, et le gros thermomètre immergé dans l'eau du calo-

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 396.

rimètre eussent atteint, à $\frac{1}{10}$ de degré près, la même température.

La variation du thermomètre calorimétrique a été mesurée à ce moment, comme à l'ordinaire, à $\frac{1}{200}$ de degré près. On a trouvé ainsi, dans deux essais concordants, pour

Br^2 liquide...	$+1^{Cal},25$
	$+1,16$
Moyenne...	$+1^{Cal},21$

c'est-à-dire pour

$$Br^2 \text{ gaz dissous dans } HBr + 2.2H^2O^2 = +9^{Cal},2.$$

Cette valeur est un peu inférieure à la précédente.

C'est le même chiffre d'ailleurs sensiblement que j'ai obtenu pour le perchlorure d'hydrogène, formé au moyen du chlore gazeux et de l'acide chlorhydrique concentré [1].

Ceci étant établi, venons à la *réaction que l'oxygène libre exerce sur l'acide bromhydrique concentré*, exposé à la lumière diffuse. En fait, 5^{cc} d'une solution presque saturée d'acide bromhydrique étant placés dans un flacon d'un litre plein d'air, au bout de quelques jours, il s'était formé $0^{gr},28$ de brome libre; ou, plus exactement, de brome à l'état de perbromure d'hydrogène; sans que la réaction ait pu être poussée plus loin, même sous l'influence d'une lumière solaire modérée.

Réaction sur l'acide étendu. — Au contraire, en présence d'un grand excès d'eau, l'oxygène est demeuré sans action à froid sur l'acide bromhydrique étendu.

Il n'a pas agi davantage sur des solutions étendues de bromure de potassium, soit pur, soit additionné d'acide chlorhydrique.

Pour se rendre compte de ces phénomènes, il suffit

---

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XXII, p. 462.

d'observer que la formation du perbromure d'hydrogène dissous répond au maximum thermique, puisqu'elle dégage $+ 43^{Cal},5$ environ, à partir de l'hydrogène et du brome gazeux : on conçoit dès lors qu'elle limite la décomposition de l'hydracide concentré par l'oxygène gazeux, le chiffre $43^{Cal},5$ étant supérieur à $34^{Cal},5$, chaleur de formation de l'eau liquide.

On conçoit également, en raison de ces mêmes chiffres, que la formation du perbromure d'hydrogène détermine au contraire la décomposition commençante de l'eau pure par le brome, à la température ordinaire [1]. Mais cette décomposition demeurera pareillement limitée, en raison de la dissociation du perbromure d'hydrogène en présence de l'eau.

Réaction du brome sur l'eau. — En fait, cette réaction a lieu sous l'influence de la lumière, comme Lœwig l'avait déjà observé.

Voici ce que j'ai trouvé à cet égard, en cherchant à préciser.

Un litre d'eau, renfermant $9^{gr},92$ de brome en dissolution, a été tantôt maintenu dans l'obscurité, tantôt exposé à la lumière diffuse et à la lumière solaire, dans des flacons de verre bouchés et entièrement pleins, à partir du 8 juillet 1889. On a trouvé qu'il subsistait en brome libre :

8 juillet. État initial.		20 juillet.	30 août.	21 septembre.
gr		gr	gr	gr
9,92	Obscurité........	9,96	9,76	9,60
	Lumière diffuse...	9,80	9,35	8,80
	Lumière solaire ..	9,66	9,12	8,64

---

[1] A une haute température, par exemple vers 550°, le brome demeure au contraire sans action sur l'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 446); ce qui s'explique, le perbromure d'hydrogène n'existant plus à cette température.

Les dosages étaient faits en prélevant un échantillon d'un volume connu, avec une pipette ; on fait couler aussitôt cette liqueur dans une solution d'iodure de potassium en excès. On ajoute de l'acétate de soude, afin d'éviter la présence de l'acide bromhydrique (ou iodhydrique) libre et sa réaction ultérieure sur l'hyposulfite de soude. Puis on ajoute une liqueur titrée de ce dernier, qui va être employé pour doser l'iode jusqu'à décoloration : la méthode est connue, elle est sûre et prompte.

Ces chiffres accusent une réaction progressive, lente et telle qu'elle avait fait disparaître un neuvième du brome en moins d'un mois, sous l'influence d'une lumière solaire modérée; celle-ci agissait d'ailleurs seulement pendant quelques heures par jour et non tous les jours.

On voit que la décomposition de l'eau par le brome, opérée dans ces conditions, n'est pas en contradiction avec les lois thermochimiques, comme on l'a dit quelquefois; erreur due à ce que l'on avait négligé de tenir compte de la formation du perbromure d'hydrogène : la décomposition observée, avec son caractère même de limitation, constitue au contraire, ainsi que je viens de le démontrer, une nouvelle confirmation de ces lois.

III. — Acide iodhydrique et iodure de potassium.

La décomposition de l'acide iodhydrique pur par l'oxygène libre a été observée depuis longtemps (¹) et j'en ai fait moi-même une étude spéciale. Elle a lieu dès la température ordinaire, dans les solutions étendues, sous l'influence déterminante de la lumière; elle est progressive et devient totale, ou sensiblement, à la longue. Ce qui s'explique par la réaction évaluée en opposant l'oxygène à

(¹) *Voir* spécialement Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 240, et mes propres recherches (même Volume, p. 313).

l'iode dans un même état gazeux, comme il convient pour rendre les actions comparables,

$$HI \text{ étendu} + O \text{ gaz} = HO \text{ liquide} + I \text{ gaz, dégage.} \quad +15^{Cal},9$$

Soit maintenant l'iodure de potassium; bornons-nous au sel dissous, ayant étudié ailleurs l'action de l'oxygène sur le sel anhydre ([1]). Les valeurs thermiques montrent qu'il s'agit d'un phénomène limite dans les dissolutions, car

$$K + O + HO + \text{eau} = KO, HO \text{ étendue, dégage.} \quad +82^{Cal},3$$
$$K + I \text{ gaz} + \text{eau} = KI \text{ étendu} \ldots\ldots \quad +80^{Cal},1$$

Ces nombres sont si voisins qu'il suffit de la moindre énergie complémentaire, due à des causes chimiques, ou même purement physiques, pour rendre possibles les deux réactions inverses; ainsi qu'il arrive ordinairement dans les cas limites. Telles sont, par exemple, les réactions secondaires que l'iode mis à nu est susceptible d'exercer et dont j'ai déterminé précédemment les valeurs thermiques: par exemple, l'action de l'iode sur l'iodure de potassium, formant du triiodure, d'une part,

$$I^2 \text{ gaz} + KI \text{ concentré} = KI^3 \text{ dissous } (^2) \ldots\ldots \quad +10^{Cal},0$$
$$\text{Soit pour I gaz} \ldots\ldots \quad +5^{Cal},0$$

l'action de l'iode sur la potasse, d'autre part, formant, soit de l'hypoiodite

$$I^2 \text{ (gaz)} + 2(KO, HO) \text{ étendue} = KI \text{ étendu} + IO^2K \text{ étendu, environ} \ldots\ldots \quad +8^{Cal},2$$
$$\text{Soit pour I gaz} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},1$$

soit de l'iodate

$$3I^2 \text{ gaz} + 6(KO, HO) \text{ étendue} = 5KI \text{ étendu} + IO^6K \text{ étendu} \ldots\ldots \quad +31^{Cal},8$$
$$\text{Soit pour I gaz } (^3) \ldots\ldots \quad +5^{Cal},4$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 312, et t. XV, p. 190.

([2]) Même Recueil, 5e série, t. XXI. p. 377.

([3]) *Id.*, 5e série, t. XIII, p. 29.

En fait, la potasse, mise en présence de l'iode, le dissout comme on sait, sans donner lieu à un déplacement simple de l'oxygène par l'iode (ce que les nombres ci-dessus semblent en effet exclure); mais elle forme à la fois de l'iodure de potassium et un oxysel de l'iode, source d'une énergie complémentaire qui détermine le sens de la réaction. En opérant avec des solutions étendues, il ne subsiste, au bout de quelque temps, pour ainsi dire, aucune trace d'iode libre, et les liqueurs se décolorent d'une façon à peu près complète. Au début, elles possèdent cependant une teinte jaune, plus ou moins prononcée, et elles ont, dans cet état, la propriété de bleuir le papier amidonné: phénomènes que l'on peut attribuer à la formation temporaire d'une trace de triiodure, qui se détruit à la longue, en raison de l'action dissociatrice de l'eau, jointe à la présence d'un excès de potasse. A mesure que la liqueur se décolore, son action sur l'amidon diminue de plus en plus.

Ces faits et ces relations étant établis, on conçoit que l'oxygène ne puisse déplacer simplement (c'est-à-dire sans donner lieu à la formation de composés secondaires) l'iode qui concourt à constituer l'iodure de potassium dissous, avec production de potasse libre. Mais cette action devient possible, à la rigueur, si l'on opère dans les conditions de stabilité du triiodure, je veux dire dans des solutions saturées d'iodure de potassium, et en raison de la proportion sensible de triiodure, à laquelle la dissociation permet de subsister dans de pareilles liqueurs (1).

Telle est la théorie.

Voici ce que l'expérience a donné.

On a préparé une solution étendue d'iodure de potas-

---

(1) Les solutions concentrées peuvent en outre développer un excès d'énergie, répondant à la formation d'hydrates nouveaux dans les liqueurs étendues.

sium pur avec de l'eau distillée, exempte d'acide carbonique, et on l'a introduite aussitôt dans un flacon renfermant un volume d'air égal à 50 ou 100 fois le volume de la solution, lequel flacon a été ensuite hermétiquement clos. Or cette solution a pu être conservée pendant deux mois et exposée chaque jour à une lumière solaire, même assez intense, sans manifester aucune coloration appréciable.

Il suffit cependant d'ajouter à cette liqueur une dose fort petite d'une solution aqueuse d'iode, pour que la liqueur prenne une certaine coloration jaune (due au triiodure de potassium), fort sensible sur un fond blanc; elle est comparable comme intensité (mais non comme nuance) à la teinte rougeâtre de la solution aqueuse d'iode, diluée au même degré. Ceci montre bien que l'oxygène seul n'agit pas à froid sur une solution *étendue* d'iodure de potassium.

Mais il en est autrement si l'on introduit dans un grand flacon, en présence de l'air, une solution *saturée* à froid d'iodure de potassium : la liqueur se teinte aussitôt en jaune, même à la lumière diffuse, et la coloration augmente peu à peu; elle répond à la teinte du triiodure. Elle devient plus intense et orangée sous l'influence de la lumière solaire, comme l'a observé M. Loew. Cependant la teinte ne dépasse pas une certaine intensité.

Une goutte de cette liqueur, déposée sur un papier amidonné, y développe une teinte rouge violacé, que l'addition de l'eau fait virer au bleu. Des cristaux d'iodure de potassium pur, déposés sur le même papier et mouillés avec une goutte d'eau, produisent le même effet; tandis que ces mêmes cristaux, dissous à l'avance dans 50 ou 100 fois leur poids d'eau, donnent une liqueur sans action. Ces mêmes cristaux, ou cette liqueur saturée, étant déposés sur un papier de tournesol (préparé sans colle), y forment une tache bleuâtre et foncée; tandis que la solution étendue n'exerce

qu'une action presque insensible. Tous ces faits manifestent une réaction nettement caractérisée, quoique limitée, de l'oxygène ordinaire sur l'iodure de potassium concentré, avec production de potasse et de triiodure.

Si l'on étend maintenant cette liqueur jaunie avec 50 fois son volume d'eau, ou davantage, elle se décolore presque complètement : la dissociation du triiodure par l'eau permettant à la potasse coexistante de réagir à peu près jusqu'au bout sur l'iode. En même temps, elle perd peu à peu la propriété d'agir d'une manière appréciable sur le papier amidonné, aussi bien que sur le tournesol.

La mise en liberté de l'iode, par l'action de l'oxygène ordinaire sur une solution saturée d'iodure de potassium, se manifeste encore en ajoutant à cette solution une goutte d'alcool. Au bout de quelques jours, il se développe une forte odeur d'iodoforme.

Je n'examinerai pas ici l'action de l'oxygène ozoné sur l'iodure de potassium, dont il déplace immédiatement l'iode; mais en même temps l'ozone suroxyde directement ce dernier élément, au moins en partie (ce que ne fait pas l'oxygène ordinaire), et il forme des oxysels de l'iode particuliers, susceptibles de donner naissance à des sels polybasiques, tels que les iodates et périodates [1]. Les effets de l'ozone sur l'iodure de potassium sont donc beaucoup plus compliqués qu'on ne le suppose d'ordinaire, l'excès d'énergie inhérente à l'ozone déterminant la formation de produits spéciaux et non réversibles.

On vient de dire qu'une solution *étendue* d'iodure de potassium peut se conserver indéfiniment incolore en présence de l'oxygène. Ceci semble, à première vue, contraire à des observations courantes. En effet, chacun sait, dans

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 312. — L'ozone oxyde également le bromure et le chlorure de potassium solides.

les laboratoires et les pharmacies, qu'une solution aqueuse d'iodure de potassium pur, même étendue, lorsqu'on la conserve très longtemps au contact de l'air, ou dans des flacons mal bouchés, ne tarde pas à jaunir et à se colorer plus ou moins fortement. C'est qu'il intervient ici une condition nouvelle et souvent négligée, l'action de l'acide carbonique de l'air, laquelle met en jeu une énergie complémentaire, celle qui correspond à la formation du carbonate de potasse.

L'acide carbonique seul ne saurait déplacer directement l'acide iodhydrique aux dépens de l'iodure de potassium dissous, du moins d'une manière bien appréciable. En effet, la potasse unie à l'acide iodhydrique étendu dégage $+13^{Cal},7$; tandis qu'avec l'acide carbonique dissous, formant un bicarbonate, elle produit seulement $+11^{Cal},4$. Aussi l'acide iodhydrique décompose-t-il, au contraire, les carbonates alcalins. Mais il en est autrement de l'acide carbonique agissant avec le concours de l'oxygène, employé simultanément. En effet,

$$\begin{aligned}&KI \text{ étendu} + O + C^2O^4 \text{ dissous} + HO\\ &\quad = C^2O^4, KO, HO \text{ dissous} + I \text{ gazeux dégage} \ldots\ldots \quad +13^{Cal},5\end{aligned}$$

En fait, si dans un grand flacon plein d'air et renfermant quelques centimètres cubes d'une solution étendue d'iodure de potassium, on introduit un peu d'acide carbonique, sans en déplacer l'air entièrement, le gaz s'absorbe et la liqueur jaunit aussitôt, même à la lumière diffuse. Ajoute-t-on une nouvelle dose d'acide carbonique, la coloration devient plus intense et la décomposition par l'oxygène se poursuit. C'est là ce qui se produit dans les liqueurs conservées au contact de l'air libre, ou dans des vases mal bouchés, tels que les flacons à l'émeri ordinaires, où l'air extérieur s'infiltre et s'échange incessamment, par suite des variations de la température et de la pression ambiantes. Mais ces actions sont lentes.

La décomposition est plus rapide, si l'on met en présence de l'iodure de potassium l'oxygène, en même temps qu'un acide plus fort que l'acide carbonique, tel que l'acide acétique, et surtout l'acide chlorhydrique. Avec le premier acide, le déplacement de l'iode par l'oxygène répond à $+15^{Cal},5$; avec le second acide, à $+15^{Cal},9$. L'énergie complémentaire qui détermine le phénomène est ainsi de plus en plus considérable, ce qui tend à faciliter la réaction. Mais de tels acides agissent surtout en mettant en liberté une dose plus ou moins notable d'acide iodhydrique, auquel on doit ramener en définitive la réaction, la formation préalable de cet acide étant incontestable.

Le partage de la potasse entre les acides acétique et iodhydrique n'a lieu d'ailleurs que suivant une faible proportion; étant subordonné, ainsi que je l'ai établi pour l'acide chlorhydrique opposé à l'acide acétique ([1]), à la formation d'un composé secondaire : je veux dire à la dose d'acétate acide dissocié, qui est susceptible de subsister en faible dose dans les liqueurs. La décomposition progressive de l'acide iodhydrique par l'oxygène dépend alors de la régénération incessante de cette faible dose.

Avec l'acide chlorhydrique et l'oxygène, la décomposition de l'iodure de potassium marche plus vite, parce que le partage de la potasse entre les acides chlorhydrique et iodhydrique s'opère d'une façon plus complète, en mettant en liberté tout d'abord une dose plus forte d'acide iodhydrique.

En fait, si l'on mêle l'iodure de potassium étendu avec une proportion précisément équivalente d'acide chlorhydrique et si l'on place la liqueur dans un grand flacon rempli d'air et bien éclairé, on voit celle-ci brunir rapidement. Au bout de quelques jours, des cristaux d'iode sublimé tapissent le dôme du flacon. Si l'on opère avec un

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 598.

excès d'air, par exemple en plaçant dans un grand flacon un ou deux centimètres cubes de la liqueur, l'iodure de potassium, au bout de quelques jours, se trouve entièrement décomposé : l'iode se condense en haut du vase, sous forme de cristaux, tandis que la liqueur est ramenée à une teinte sensiblement pareille à celle d'une simple solution aqueuse d'iode.

Signalons encore la réaction suivante, dans laquelle l'action éliminatrice de l'oxygène ordinaire par l'iode devient manifeste, même en solution étendue, par le concours de certaines énergies complémentaires. Si l'on ajoute à une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium une certaine dose de protochlorure de manganèse pur, il se forme rapidement un précipité de sesquioxyde de manganèse (ou d'un oxyde analogue); tandis que la liqueur rougit et acquiert la propriété d'agir sur le papier d'amidon. Les mêmes phénomènes ont lieu, quoique d'une façon plus lente et bien moins prononcée, avec une solution étendue d'iodure de potassium. Ces faits s'expliquent en remarquant que le résultat final équivaut à la décomposition de l'iodure manganeux dissous par l'oxygène libre, avec formation d'un suroxyde. La substitution de l'iode par l'oxygène, à équivalents égaux, ne produirait qu'un effet thermique minime; mais la chaleur de suroxydation de l'oxyde manganeux vient y ajouter une énergie complémentaire et supérieure à 6^{Cal} environ.

Tous ces phénomènes sont nets et s'expliquent clairement par la Thermochimie.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

Par M. H. LESCŒUR.

TROISIÈME MÉMOIRE (1).

HYDRATES FORMÉS PAR LES SELS HALOIDES.

1. On a étudié les haloïdes suivants :

Chlorure de calcium.
» de strontium.
» de baryum.
» de manganèse.
» de nickel.
» de cobalt.
Bromure de sodium.
» de strontium.

I.

CHLORURE DE CALCIUM.

2. Le chlorure de calcium forme avec l'eau plusieurs composés. L'hydrate à 6 équivalents d'eau cristallise à la température ordinaire dans la solution concentrée. Les expériences de MM. Lefebvre (2), Hammerl (3) et Bakhuis-Roozeboom (4) montrent clairement l'existence de deux

(1) Premier et deuxième Mémoires (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 378, et t. XIX, p. 35.

(2) E. Lefebvre, *Note sur les sursaturations du chlorure de calcium* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 684; 1874).

(3) Hammerl, *Wien. Sitzungsberichte*, II *Abtheil.*, p. 72, 667.

(4) H.-W. Bakhuis-Roozeboom, *Étude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et*

autres hydrates,

$$CaCl, 4HO\,\alpha \quad \text{et} \quad CaCl, 4HO\,\beta.$$

M. Ditte [1] a obtenu l'hydrate CaCl, 2HO en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution froide.

M. W. Müller-Erzbach [2] a étudié la dissociation de l'hydrate de chlorure de calcium, en employant la méthode des vitesses de dissociation. Il a trouvé que ce sel présenterait à 16° :

Une tension de 1,64 mm quand il contient de 5 à 6 molécules d'eau.
» 0,19 » de 3 à 4 »
» 0,16 avec 2 molécules d'eau.

Le monohydrate ne se dissocie plus. Il conclurait donc à l'existence d'hydrates avec 1, 2, 4 et 6 molécules d'eau.

M. H.-W. Bakhuis-Roozeboom vient de publier sur les hydrates de chlorure de calcium un travail considérable par son étendue (146 pages) et par le temps qu'il a nécessité (1877-1889). Un chapitre est consacré à l'étude de la tension des vapeurs émises par les différents systèmes composés de chlorure de calcium et d'eau.

Le mode opératoire de M. Roozeboom ne diffère que par des détails de la disposition imaginée par M. Debray. Il en présente les inconvénients, dont le principal est d'exiger pour chaque série d'expériences la construction d'un appareil scellé et vide d'air, opération excessivement

---

liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VIII, p. 1).

(1) DITTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 559.

(2) W. MULLER-ERZBACH, *La constitution des sels hydratés d'après leur tension de dissociation à la température ordinaire* (*Bulletin de la Société chimique allemande*, t. XIX, p. 127).

délicate et qui exige une habileté peu ordinaire. C'est ce qui fait écrire à M. Roozeboom les lignes suivantes : « Le chlorure de calcium est sans doute un des sels les moins propres à mesurer les tensions des hydrates solides par la petitesse des tensions et la lenteur avec laquelle ils se mettent en équilibre avec la vapeur d'eau. Aussi je ne donne mes valeurs pour les tensions des systèmes secs que comme une première approximation. Je ne veux donc pas insister sur les écarts. »

La plupart des valeurs obtenues par M. Roozeboom diffèrent peu des miennes. Ses critiques se réduisent, en définitive, à ceci : J'aurais considéré comme solides des systèmes encore partiellement liquides. Mais comment M. Roozeboom a-t-il pu faire pour définir, sans la moindre hésitation, le moment précis où, dans son appareil, un système solide humide fait place à un système solide sec ? Les nombreux systèmes isomériques dont il admet la formation ont-ils tous une existence certaine ? C'est ce qu'il y aura lieu d'examiner.

Déshydratation à + 20° du chlorure de calcium cristallisé.

3. Placé sous une cloche renfermant de la baryte anhydre, le sel cristallisé CaCl, 6HO s'est lentement déshydraté.

	Tension en millimètres de mercure.
CaCl + 6,01 HO	5,4 mm
CaCl + 5,90 HO	2,4
CaCl + 4,37 HO	2,3
CaCl + 3,57 HO	2,0
CaCl + 2,13 HO	1,3
CaCl + 1,90 HO	Tension inf. à 1 mm

Déshydratation de la solution de chlorure de calcium à 100°.

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
CaCl + 9,20 HO	entièrement liquide....	322
CaCl + 5,24 HO	»	183
CaCl + 2,95 HO	partiellement solide....	134
CaCl + 2,09 HO	»	134
CaCl + 1,99 HO	»	60
CaCl + 1,01 HO	»	60

L'émission de la vapeur n'a plus lieu qu'avec une grande lenteur.

4. La dissociation du chlorure de calcium à la température ordinaire est parfaitement nette. Il se transforme directement en l'hydrate CaCl, 2Ho, sans engendrer de composé intermédiaire, notamment celui qui aurait pour composition CaCl, 4HO.

A 100°, la concentration graduelle des systèmes liquides ne donne aucun indice du composé défini CaCl, 6HO. Celui-ci a perdu, à cette température, son individualité chimique. C'est sans doute à 29°, température où il fond, que s'effectue cette transformation.

A une période de la déshydratation, qui m'a semblé un peu variable, par un phénomène brusque comme par rupture de sursaturation, le système prend subitement l'état solide. C'est pendant une exhaustion que se produit cette transformation. Elle n'est pas permanente et le produit fond de nouveau, mais en partie seulement, à mesure que l'équilibre se rétablit. La tension se fixe à 132^{mm} environ et conserve cette valeur indépendamment du départ de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit réduite à 2 équivalents. Cette période représente évidemment la saturation de la solution.

Au moment précis où le système offre la composition CaCl, 2HO, la tension tombe brusquement à 60^{mm} et garde cette valeur jusqu'à la composition CaCl, HO. L'émission de la vapeur se fait alors si paresseusement, qu'il devient impossible de poursuivre les expériences.

L'existence comme composés définis des hydrates suivants se trouve nettement indiquée :

CaCl, 6HO	à	20° et au-dessous
CaCl, 2HO	à	100° et au-dessous

L'existence de CaCl, HO est également certaine, mais sa dissociation ne commence qu'à une température élevée.

Voici les tensions observées en fonction de la température :

	CaCl, 2HO.	CaCl, 6HO.	Solution saturée.
10°			3,1 mm
15			4,3
20		2,3 mm	5,4
25		4,0	6,75
36,5	4 mm	(fond à 29°)	8,5
65	13		32
78	24		57
100	60		134
125	175		

On remarquera la faiblesse des tensions de dissociation des hydrates de chlorure de calcium et de la tension maximum de la solution saturée, particularités qui expliquent l'usage de ce corps comme dessiccateur et sa déliquescence.

II.

CHLORURE DE STRONTIUM.

5. Le chlorure de strontium cristallise avec 6 équivalents d'eau, comme le chlorure de calcium avec lequel il

est isomorphe, ainsi que l'a démontré M. Marignac ([1]). D'autres hydrates, avec 1, 2 et 4 équivalents d'eau, ont été déduits par M. J. Thomsen ([2]) de ses expériences thermochimiques. La dissociation du sel à 6 molécules d'eau a été étudiée par M. A.-H. Parreau ([3]) et mesurée assez exactement entre + 17°,2 et 55°,5. Cet auteur a, de plus, reconnu l'existence d'un autre composé défini, qui contiendrait SrCl, 1.5HO et posséderait une tension de dissociation spéciale; mais l'insuffisance de sa méthode expérimentale a limité ses recherches.

6. J'ai employé le chlorure de strontium du commerce. J'ai déterminé l'eau en le chauffant au rouge.

Voici les tensions de vapeur que présentent les divers systèmes formés par le chlorure de strontium et l'eau :

1° A la température de + 20° :

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
SrCl + 15,55 HO	partiellement solide	11,5
SrCl + 6,59 HO	entièrement solide............	11,4
SrCl + 5,39 HO	»	5,7
SrCl + 4,26 HO	»	5,5
SrCl + 3,64 HO	»	5,6
SrCl + 2,10 HO	»	5,6
SrCl + 1,98 HO	» environ....	1,8

2° A la température de 100° :

		mm
SrCl + 6,59 HO	partiellement solide	412
SrCl + 5,69 HO	»	410
SrCl + 4,64 HO	entièrement solide	408
SrCl + 3,53 HO	»	408

([1]) C. Marignac, *Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de divers sels* (*Annales des Mines*, 5e série, t. IX, p. 3).

([2]) J. Thomsen, *Recherches thermochimiques*, t. III, p. 156, et *Journal de Chimie pratique* (nouvelle série), t. XVIII, p. 401.

([3]) A.-H. Parreau, *Sur les tensions de dissociation des sels hydratés* [*Ann. de Pogg.* (nouvelle série), t. I, p. 53].

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
SrCl + 1,90 HO	entièrement solide	230
SrCl + 1,12 HO	»	230
SrCl + 0,98 HO	»	40 (?)

L'émission de la vapeur devient fort lente.

7. On voit, à la température de 20°, que l'hydrate SrCl, 6HO s'effleurit dans une atmosphère sèche et se transforme sans intermédiaire en l'hydrate SrCl, 2HO. Celui-ci ne possède plus, à cette température, qu'une tension insignifiante.

A 100°, on observe une première période qui correspond à la solution saturée, pendant laquelle la tension maximum est constante à 410mm ou 412mm. Une seconde période correspond à la solidification totale du produit. Chose remarquable, la tension se confond sensiblement avec celle de la solution saturée. Les limites entre cette dernière et l'hydrate défini sont donc mal déterminées à cette température.

Une période distincte vient ensuite, correspondant à l'hydrate SrCl, 2HO avec une tension de 230mm. Quant à l'hydrate SrCl, HO, son existence définie est certaine ; mais il émet la vapeur d'eau avec tant de lenteur à 100° que toute mesure est impossible.

Les tensions de dissociation des hydrates de chlorure de strontium varient comme il suit :

	SrCl, 6HO.	SrCl, 2HO.
°	mm	mm
5.............	1,7	»
10.............	2,4	»
15.............	3,9	»
20.............	5,6	1,8
30.............	11,0	»
40.............	20,1	5,6
80.............	192	69
100.............	409	235

Les mesures des autres auteurs donnent, pour la tension de l'hydrate SrCl, 6HO :

	Parreau.	Frowein (1).
°	mm	mm
15	»	3,4
20	2,4	5,0
30	11	10,9
35	17	15,8
40	23	22,3

La promptitude avec laquelle ces hydrates émettent la vapeur à 100° est remarquable. L'équilibre se rétablit presque instantanément après l'exhaustion. Pour une démonstration publique, ces hydrates seraient avantageux à employer.

III.

CHLORURE DE BARYUM.

8. Les systèmes constitués par le chlorure de baryum et l'eau offrent, à 100°, les tensions suivantes :

		mm
Solution saturée, environ		664
BaCl + 2,01 HO,	sel cristallisé	620
BaCl + 1,90 HO,	» effleuri	626
BaCl + 1,20 HO,	» plus effleuri	615
BaCl + 0,74 HO,	» très effleuri	272
BaCl + 0,18 HO,	» presque anhydre	278

Deux hydrates définis sont évidents : BaCl, 2HO et BaCl, HO. Ce dernier ne se trouve pas d'ordinaire mentionné dans les Ouvrages de Chimie. Pourtant son existence se trouve indiquée par M. J. Thomsen (2), qui a vu

(1) P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie physique d'Ostwald et Van't Hoff*, t. I, p. 12).

(2) J. Thomsen, *Recherches thermochimiques*, t. III, p, 160, et *Journal de Chimie pratique* (nouvelle série), t. XVIII, p. 43.

que l'addition au chlorure anhydre d'une première, puis d'une seconde molécule d'eau dégageait des quantités de chaleur inégales, et par M. W. Müller-Erzbach [1], qui a observé que le départ des deux molécules d'eau se faisait avec des vitesses différentes.

Le Tableau qui précède montre pourquoi l'hydrate BaCl, HO ne peut être obtenu en abandonnant l'hydrate cristallisé à 100°. Dans ces conditions, la déshydratation doit aller jusqu'au chlorure anhydre. Au contraire, le monohydrate s'obtient sans difficulté quand on place le sel hydraté dans une étuve réglée à 60°-65°.

A cette température, BaCl, 2HO s'effleurit rapidement, BaCl, HO s'effleurit à peine ou même demeure inaltéré, suivant l'état hygrométrique.

9. A la température ordinaire, le chlorure de baryum cristallisé ne s'effleurit pas, même sur l'acide sulfurique moyennement concentré, ce qui est l'indice d'une dissociation très faible. Au contraire, placé dans l'air humide, il prend de l'eau sans tomber en déliquium. Un échantillon abandonné sous une cloche humide, à des températures inférieures à + 10°, pendant les mois de décembre et de janvier 1886-1887, a augmenté de poids d'une façon continue, tout en restant *parfaitement sec*. Il avait gagné 4,5 pour 100 de son poids quand on a mis fin à l'expérience.

Les tensions ont été à + 10° :

	mm
BaCl + 2,0 HO, tension inférieure à....	2,7
BaCl + 2,25 HO, environ	7,5
BaCl + 2,40 HO	7,5
BaCl + 2,60 HO	7,4

Cette expérience ne peut être interprétée que par l'exis-

---

[1] W. Muller-Erzbach, *La constitution des sels hydratés d'après leur tension de dissociation à la température ordinaire* (*Bulletin de la Société chimique allemande*, t. XIX, p. 127).

tence, au-dessous de $+10°$, d'un nouvel hydrate défini contenant plus de 2 équivalents d'eau.

10. La détermination de la formule de ce composé par l'examen de la proportion totale d'eau qu'il est susceptible de fixer est impossible, en raison de la lenteur de plus en plus grande avec laquelle s'opère cette absorption; mais on peut ici résoudre la question par des considérations d'une autre nature.

On sait que les solutions sursaturées de chlorure de calcium par l'addition d'un cristal de chlorure de baryum ordinaire laissent immédiatement cristalliser du chlorure de calcium à six équivalents d'eau, fait observé par M. Lefebvre [1], qui n'en a point trouvé d'explication satisfaisante. L'hypothèse d'un hydrate BaCl, 6HO, isomorphe de CaCl, 6HO, rend compte du phénomène de la façon la plus nette, en même temps qu'elle complète les analogies entre les chlorures de baryum, de strontium et de calcium. Le nouvel hydrate ne peut donc être que BaCl, 6HO.

Les tensions de dissociation entre 5° et 100° sont :

	BaCl, 6HO.	BaCl, 2HO.	BaCl, HO.
°	mm	mm	mm
5	5,4	»	»
10	7,5	»	»
30	»	5,7	»
40	»	10,5	4
60	»	60	20,5
80	»	208	50,5
100	»	623	271

Les tensions de l'hydrate BaCl, 2HO seraient, d'après d'autres auteurs :

(1) E. Lefebvre. *Note sur la sursaturation du chlorure de calcium* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 684)

	Parreau [1].	Frowein [2].
°	mm	mm
20.............	»	3,5
30.............	4	7,8
40.............	14	16,8
50.............	17	»

IV.

CHLORURE DE MANGANÈSE.

11. Les cristaux hydratés de chlorure manganeux renferment, d'après Graham, 6 équivalents d'eau de cristallisation, 4 seulement d'après Brandes. Le produit que j'ai préparé perdait 36,3 pour 100 de son poids par la fusion. Le résidu, oxydé par l'acide nitrique et calciné, donnait 38 pour 100 d'oxyde salin de manganèse, ce qui correspond à 27,4 pour 100 de métal.

	Théorie.		Trouvé.
Mn...........	27,6	27,9	27,4
Cl...........	35,5	35,8	»
4HO..........	36,0	36,3	36,3
	99,1	100,0	

12. La dissociation de cet hydrate s'effectue comme il suit :

1° A la température de + 20° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée, environ...............	8
MnCl + 4HO, sel sec..................	8
MnCl + 3,6HO »	3,8

([1]) A.-H. Parreau, *Sur la tension de dissociation des sels hydratés* [*Annales de Poggendorff* (nouvelle série), t. I, p. 59].

([2]) P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie physique d'Ostwald et Van't Hoff*, t. I, p. 11).

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
$MnCl + 2,9\,HO$,	sel sec................	3,5
$MnCl + 2,1\,HO$	»	3
$MnCl + 1,9\,HO$	»	1,2

2° A la température de 100° :

		mm
$MnCl + 4\,HO$,	sel solide, environ......	328
$MnCl + 2,3\,HO$	»	328
$MnCl + 1,8\,HO$	»	96
$MnCl + 1,6\,HO$	»	96

L'émission de la vapeur d'eau se fait avec lenteur.

13. Ces mesures montrent l'existence définie de deux hydrates contenant 4 et 2 équivalents d'eau. Ils présentent les tensions de dissociation suivantes, entre + 20° et 100° :

	Tension de dissociation en millimètres de mercure.	
	$MnCl, 4\,HO$.	$MnCl, 2\,HO$.
°	mm	mm
20..............	3,8	»
30..............	18	»
40..............	31	»
50..............	46	»
60..............	78	»
70..............	125	»
80..............	182	»
100..............	»	96

V.

CHLORURE DE NICKEL.

14. Le chlorure de nickel cristallise de sa solution aqueuse en cristaux verts isomorphes, d'après M. Marignac, avec le composé correspondant de cobalt ([1]). Il con-

([1]) MARIGNAC, *Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques*. Genève; 1855.

tient, d'après Laurent [1], 29,6 pour 100 de chlore, ce qui correspond à la formule

$$\text{NiCl, 6HO.}$$

On attribuait auparavant à cet hydrate 9 équivalents d'eau.

M. Baubigny a obtenu un sel hydraté

$$\text{NiCl, HO.}$$

Le chlorure de nickel que j'ai employé était le sel pur du commerce en prismes verts déliquescents.

Le dosage de l'eau a été fait en additionnant d'acide sulfurique et chauffant modérément.

On arrive aussi très bien au même résultat en abandonnant le chlorure hydraté sous une cloche sur l'acide sulfurique, à la température de 30° à 40°. Il se transforme très rapidement en NiCl, 2HO et peut être pesé sous cette forme.

15. Voici la série des tensions observées :

1° A la température de + 20° :

			Tension en millimètres de mercure.
Solution saturée, environ			8,0 mm
NiCl + 6,10 HO,	cristaux	humides	8,0
NiCl + 5,6 HO	»	effleuris	4,6
NiCl + 5,2 HO	»	»	4,6
NiCl + 4,6 HO	»	»	4,6
NiCl + 3,7 HO	»	»	4,7
NiCl + 2,8 HO	»	»	4,6
A peu près NiCl, 2HO, tension inférieure à			1

---

(1) A. Laurent, *Sur les composés de la garance, du tannin, les chlorosulfures et cyanures ammoniacaux, la thiobensaldine, les carbonates et quelques autres sels* (*Annales de Chimie et de Physique* 3e série, t. XXXVI, p. 354; 1855).

2° A la température de 100° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
A peu près NiCl, 2HO, environ	240
»	125
»	122
» NiCl, 1,45HO »	123

L'émission de la vapeur d'eau est extraordinairement lente. Il ne faut pas moins de quarante-huit heures à 100° pour que la tension se fixe après chaque exhaustion.

16. Ces mesures montrent l'existence des hydrates suivants :

Le composé NiCl, 6HO, en cristaux verts identiques à ceux analysés par Laurent. Ce sel possède à + 20° une tension de dissociation de $4^{mm},6$ environ, soit $\frac{4,6}{17,4} = 0,264$ par rapport à l'eau. Aussi n'est-il pas efflorescent. Mais sa solution saturée offre une tension maximum de $8^{mm},0$ environ à + 20°, soit $\frac{8,0}{17,4} = 0,46$ par rapport à la tension maximum de l'eau. Ce sel sera donc modérément déliquescent.

Un deuxième hydrate, NiCl, 2HO, s'obtient en faisant effleurir le sel à 6HO sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. C'est une poudre jaune serin, dont la tension de dissociation est nulle à la température ordinaire et de 125^{mm} environ à 100°.

Comme je n'ai pas vu cet hydrate signalé dans les auteurs, pour le distinguer d'un oxychlorure possible, j'ai dosé l'eau et le chlore :

	Théorie.		Trouvé.
Ni	29,5	35,5	»
Cl	35,5	42,8	42,3
2HO	18	21,7	22,2
	83,0	100,0	

Il y a lieu de remarquer que le composé s'obtient directement aux dépens de l'hydrate à 6HO, sans production d'un hydrate intermédiaire comme serait $NiCl, 4HO$.

Les hydrates de chlorure de nickel présentent à peu près les tensions de dissociation suivantes entre 15° et 100° :

	Tension de dissociation en millimètres de mercure.	
	$NiCl, 6HO$.	$NiCl, 2HO$.
°	mm	
15	3,4 environ.	»
20	4,6	»
25	6,3	»
30	10,5	»
40	24,0	»
100	»	125

VI.

CHLORURE DE COBALT.

17. Rammelsberg ([1]) a obtenu, par évaporation de la solution aqueuse, l'hydrate $CoCl, 8HO$, en octaèdres réguliers rouges. M. Marignac n'a point réussi à reproduire ce composé.

L'hydrate $CoCl, 6HO$ est mieux connu. Il forme des prismes monobliques rouges, isomorphes avec le composé correspondant du nickel ([2]).

Fondu et chauffé à 116°, il perdrait 2 équivalents d'eau et donnerait l'hydrate $CoCl, 4HO$, très hygroscopique, de couleur fleur de pêcher.

Celui-ci, chauffé à 121°, donne sans fondre l'hydrate $CoCl, 2HO$. Un sel de même composition s'obtient par l'effleurissement à la température ordinaire du chlorure à 6HO. Ce composé, suivant les circonstances de sa produc-

---

([1]) RAMMELSBERG., *Chimie cristallographique*, p. 47.
([2]) BROCK, *Annal. of. philosoph.*, t. XXIII, p. 364.

tion, se présente sous la forme d'une masse cristalline violette, ou d'une poudre couleur fleur de pêcher, très hygroscopique.

Tous ces hydrates, chauffés au-dessus de 140°, se transforment en chlorure anhydre, masse bleue très hygroscopique.

En résumé, on a signalé les combinaisons suivantes :

CoCl,8HO (Rammelsberg).
CoCl,6HO (Brock-Marignac).
CoCl,4HO (Bersch).
CoCl,2HO (Bersch).

Les hydrates de chlorure de cobalt et sa dissolution présentent une propriété curieuse. Normalement rouge plus ou moins foncé, ils deviennent bleus par dessiccation, ou lorsqu'on les chauffe (1).

Les caractères tracés sur le papier, d'un rose pâle à la température ordinaire, deviennent bleus quand on les chauffe (encres sympathiques). Du papier imprégné d'une solution de chlorure de cobalt est bleu dans l'air sec et rose dans l'air humide (fleurs barométriques). On considère généralement ces transformations comme indiquant le passage du chlorure de cobalt de l'état hydraté à l'état anhydre. D'après M. Bersch (2), ce changement de coloration serait dû à l'existence de modifications isomériques. Le chlorure à 6HO éprouve, quand on le chauffe, un changement moléculaire. Entre 30° et 40°, il devient bleu et se transforme en cristaux aiguillés sans changer de poids.

L'hydrate à 4HO, obtenu en chauffant le sel à 116°, est

(1) R.-C. Tichborne, *Chimic. News*, t. XXV, p. 103.

(2) J. Bersch, *Sur la composition des hydrates de chlorure de cobalt et le changement de couleur des sels de protoxyde de cobalt quand on le chauffe* (*Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. LVI, p. 724; 1867).

en cristaux déliquescents, couleur fleur de pêcher, tandis que l'hydrate obtenu par l'effleurissement de CoCl,6HO à la température ordinaire est une matière violette qui perd facilement 2 équivalents d'eau dans l'exsiccateur. De même l'hydrate CoCl,2HO se présente sous deux modifications : préparé à 120°, c'est une masse fondue très hygroscopique, violette foncée, tandis que le même hydrate obtenu par efflorescence de CoCl,4HO à la température ordinaire est une poudre fleur de pêcher moins soluble.

Il existerait donc une double série d'hydrates isomères, distincts par leur couleur et leur solubilité.

18. Le chlorure de cobalt que j'ai employé était le sel pur en petits prismes rouges déliquescents. Le dosage de l'eau contenue présente des difficultés. La transformation en sulfate indiquée par les auteurs ne m'a pas réussi. Si l'on chauffe le chlorure, il se transforme partiellement en oxyde noir insoluble, même au-dessous de 180°. J'ai obtenu de bons résultats en plaçant le sel sous une cloche desséchée par de l'acide sulfurique et maintenue à 30° ou 40°. Au bout de vingt-quatre ou vingt-huit heures, le sel cesse de perdre de son poids. Il est alors intégralement transformé en l'hydrate CoCl,2HO. Il a présenté les tensions suivantes au cours de sa déshydratation :

I. *Déshydratation de l'hydrate normal* CoCl,6HO.

1° A la température de + 20° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée, environ	9,05
CoCl + 6,17HO, sel humide	9,05
CoCl + 5,85HO, sel effleuri	3,9
CoCl + 4,90HO »	3,9
CoCl + 3,54HO »	4,0
CoCl + 2,27HO »	4,0
A peu près CoCl,2HO, tension plus petite que	1,3

2° A la température de 100° :

	Tension en millimètres de mercure.
A peu près CoCl, 2HO	296
»	86
»	86
»	85
» CoCl + 1,6HO	86

L'émission de la vapeur se fait avec une telle lenteur qu'il est impossible de poursuivre.

II. *Déshydratation du sel chauffé à* 140°. — Pour me mettre dans les conditions signalées par M. Bersch, j'ai introduit des cristaux de l'hydrate normal, contenant 46 pour 100 d'eau, dans un tube qui a été scellé et chauffé à 140°, pendant vingt-quatre heures. Le produit a fondu en un liquide bleu. Après refroidissement, il s'est pris en une masse cristalline rouge, de couleur un peu plus foncée que le produit initial. Le tube a été brisé, et la tension de la vapeur d'eau émise par la substance a été suivie pendant la déshydratation.

	Tension à + 20°.
	mm
CoCl + 6,17 HO, sel humide	9,1
CoCl + 5,50 HO, sel sec	3,9
CoCl + 4,28 HO »	3,9
CoCl + 2,27 HO »	4,1
A peu près CoCl, 2HO, tension plus petite que..	1,4

19. En résumé, on voit l'existence définie de deux hydrates :

L'hydrate normal, CoCl, 6HO, rouge rubis. Ce composé possède une tension de dissociation de 4mm environ à 20°. Il n'est point efflorescent. Il donne une solution saturée dont la tension maximum à la même température est 9mm,05 environ, soit $\frac{9,05}{17,4} = 0,52$ par rapport à la tension maximum de l'eau. Aussi le sel est-il déliquescent.

L'hydrate CoCl, 2HO est de couleur lilas. Il s'obtient sans difficulté en faisant effleurir l'hydrate à 6HO sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. Sa tension de dissociation est nulle à 20° et de 85mm environ à 100°.

J'ai dosé le chlore contenu dans ce composé, pour me mettre en garde contre la confusion possible avec un oxychlorure :

	Théorie.		Trouvé.
Co	29,5	35,5	»
Cl..........	35,5	42,8	42,0
2HO	18	21,7	»
	83,0	100,0	

Cet hydrate s'obtient directement aux dépens du composé à 6HO, sans production d'hydrate intermédiaire. La formation dans ces conditions de l'hydrate à CoCl, 4HO, annoncée par M. Bersch, est donc une illusion.

Le sel chauffé à 140° ne paraît avoir subi aucune modification. Il émet la vapeur d'eau exactement comme le sel normal et ne présente avec lui aucune différence au point de vue de l'efflorescence ou de la déliquescence. Sa constitution est identique. Les isoméries, annoncées par M. Bersch, ne semblent donc pas prouvées.

La tension de dissociation des hydrates de chlorure de cobalt varie à peu près comme il suit avec la température :

Température.	CoCl, 6HO.	CoCl, 2HO.
°	mm	mm
10............	1,8 environ.	»
15............	2,3	»
20............	4,0	»
25............	5,7	»
30............	8,05	»
40............	14,9	»
....	»	»
100............	»	86 environ.

VII.

BROMURE DE SODIUM.

20. On a employé le bromure de sodium pur et cristallisé du commerce. L'eau a été dosée par calcination ménagée.

Déshydratation du bromure de sodium cristallisé.

A la température de + 20° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
NaBr + 4,60 HO, cristaux humides, environ.....	9,6
NaBr + 3,96 HO, cristaux effleuris............	7,65
NaBr + 2,94 HO »	7,3
NaBr + 2,16 HO »	6,7
NaBr + 0,76 HO »	6,7

Ainsi le bromure de sodium cristallisé NaBr, 4HO produit directement, en s'effleurissant, le sel anhydre, sans engendrer d'hydrate intermédiaire. Il renferme toute son eau en un seul bloc.

Il présente à 20° une tension de dissociation de $7^{mm},65$ environ, soit 0, 44 de la tension maximum de l'eau. Pour cette raison, il ne s'effleurit pas à l'air libre, mais s'effleurit avec rapidité sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique.

La solution saturée possède à 20° une tension maximum de $9^{mm},75$ environ, soit $\frac{9,75}{17,4} = 0,55$ par rapport à l'eau; d'où la déliquescence modérée du produit.

Température.	Tension en millimètres de mercure. NaBr, 4HO.	Solution saturée.
10°	3,9 environ.	5,45
15	»	7,4
20	7,65	9,75
30	15,5	16,3

VIII.

BROMURE DE STRONTIUM.

21. J'ai employé le bromure de strontium pur du commerce. Le dosage de l'eau a été fait par simple calcination.

Voici les tensions maxima que présentent les systèmes constitués par le produit et l'eau :

1° A la température de + 20° :

	Tension en millimètres de mercure.
SrBr + 9,50 HO, solution saturée	9,1 mm
SrBr + 6,94 HO, entièrement solide	9,5
SrBr + 5,42 HO »	1,7
SrBr + 1.50 HO »	1,8

2° A la température de 100° :

	Tension en millimètres de mercure.
SrBr + 6,4 HO, partiellement solide	190 mm
SrBr + 4,5 HO »	190
SrBr + 3,8 HO »	190
SrBr + 2,9 HO, entièrement solide	190
SrBr + 1,5 HO »	190
SrBr + 1,14 HO »	80 (?)

L'émission de la vapeur ne se fait plus qu'avec lenteur.

On voit que l'hydrate SrBr, 6HO, défini à la température

ordinaire, cesse d'être distinct à 100°. Il s'identifie à cette température avec la solution saturée. Sa tension, très faible à la température ordinaire, $1^{mm},7$ environ à $+20°$, explique pourquoi il ne s'effleurit pas à l'air.

La valeur de la tension maximum de la solution saturée, 9,1 à 20°, soit $\frac{9,1}{17,4} = 0,53$ par rapport à l'eau, rend compte de la déliquescence peu prononcée de ce composé.

Il paraît exister également un hydrate SrBr,HO; mais sa dissociation est faible, peut-être nulle à 100°.

Ces résultats ne s'accordent nullement avec ceux de M. Thomsen, qui a été conduit par la méthode calorimétrique à prévoir l'existence d'hydrates de bromure de strontium avec 1, 2, 5 et 6 équivalents d'eau ([1]).

Les tensions des hydrates de bromure de strontium varient comme il suit avec la température :

	SrBr,6HO.	Solution saturée.
°	mm	mm
20	1,7 environ.	9,1 environ.
40	5,4	28,8
......	»	»
100	190	190

22. En résumé, les combinaisons des haloïdes avec l'eau appartiennent aux types

NCl, HO,
NCl, 2HO,
NCl, 4HO,
NCl, 6HO,

que, pour abréger, nous désignerons par le nombre de leurs équivalents d'eau. On n'a point rencontré les types 3 et 5.

([1]) J. Thomsen, *Recherches thermochimiques*, t. III, et *Journal de Chimie pratique* (nouvelle série), t. XVIII, p. 44; 1878.

Le nombre des composés qu'un haloïde est susceptible de former dépend de la température. On voit successivement, par le refroidissement, se produire de nouveaux types de plus en plus hydratés et, par l'échauffement, les hydrates disparaître un à un, suivant un ordre inverse. Sans doute, à une température suffisamment haute, tous les haloïdes cristalliseraient anhydres et, à une température suffisamment basse, tous cristalliseraient hydratés.

Les chlorures offrent normalement les types 1, 2 et 6, qui paraissent appartenir à une même série régulière. La façon dont ils se dissocient montre qu'ils ont une constitution chimique identique. Le type 4 se produit dans des conditions moins générales.

Les hydrates des sels haloïdes peuvent être classés à peu près comme il suit par rapport à leur dissociation :

	Tension de dissociation.	
	A + 20°	A 100°.
$NaBr, 4HO$	7,65	»
$SrCl, 6HO$	5,6	»
$NiCl, 6HO$	4,6	»
$MnCl, 4HO$	3,8	»
$BaCl, 6HO$	»	623
$SrCl, 6HO$	»	409
$CaCl, 6HO$	2,3	»
$BaCl, HO$	»	271
$SrCl, 2HO$	1,8	235
$MgCl, 6HO$	»	74
$CaCl, 2HO$	»	60
$SrBr, 6HO$	1,7	»

Tous les hydrates du type 1, à l'exception de $BaCl, HO$, ne se dissocient qu'au-dessus de 100°. Plusieurs perdent de l'acide chlorhydrique en même temps que leur dernier équivalent d'eau, ce qui a conduit quelquefois les chimistes

à en faire de l'eau de constitution et à attribuer à ces composés la structure

$$NO, HCl.$$

Les haloïdes se dissolvent dans l'eau en donnant une solution saturée de tension maximum variable. Quand cette tension est faible, ils sont déliquescents. Voici classées, suivant leurs grandeurs décroissantes, les tensions maxima à + 20° des solutions saturées d'un certain nombre de ces composés. C'est leur échelle de déliquescence :

	Tension maximum à + 20°.
	mm
Chlorure de baryum	15,45
Chlorure de potassium	13,55
Chlorure d'ammonium	13,14
Bromure de potassium	13,1
Chlorure de strontium	11,5
Iodure de potassium	11,2
Bromure de sodium	9,75
Bromure de strontium	9,1
Chlorure de nickel	8,6
Chlorure de manganèse	8,0
Chlorure de magnésium	5,75
Chlorure de calcium CaCl, 6HO	5,4

DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ENTRE ÉLECTRODES ET ÉLECTROLYTES, ET DE LA POLARISATION;

Par M. H. PELLAT.

I.

DISTINCTION ENTRE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DEUX CONDUCTEURS AU CONTACT ET LEUR DIFFÉRENCE DE POTENTIEL.

Avant de décrire les expériences qui font le principal objet de ce Mémoire, j'appellerai l'attention sur la dis-

tinction qu'il faut faire entre la *force électromotrice* qui se produit au contact de deux substances conductrices et la *différence de potentiel* que présentent ces deux substances dans l'état d'équilibre, si l'on veut rester fidèle aux définitions générales de la force électromotrice et de la différence de potentiel. Ces deux grandeurs ont presque toujours été confondues jusqu'ici; de là des malentendus et des contradictions entre des auteurs qui, au fond, étaient d'accord ([1]).

La force électromotrice d'un électromoteur quelconque est l'énergie que celui-ci communique à l'unité d'électricité qui le traverse; cette énergie provient, soit d'un travail mécanique qu'il faut fournir (électromoteurs fondés sur l'induction ou sur les phénomènes électro-capillaires), soit d'une destruction de chaleur (piles thermo-électriques), soit encore d'une diminution d'énergie potentielle due à une réaction chimique (piles hydro-électriques). Cette dépense d'énergie peut fournir la valeur de la force électromotrice.

La différence de potentiel entre deux points ou deux conducteurs en contact est le travail accompli par les forces *électro-électriques* seules sur l'unité d'électricité positive allant d'un point à l'autre, et non le travail sur

---

([1]) La confusion a existé dans les mots, plutôt que dans les idées: certains physiciens désignant indifféremment sous le nom de *force électromotrice* ou de *différence de potentiel* la grandeur à laquelle il convient de réserver le nom de *force électromotrice;* d'autres physiciens ont employé aussi ces deux expressions comme synonymes, mais en leur attribuant toujours le sens de *différence de potentiel.* J'ai été du nombre de ces derniers pour les premières publications que j'ai faites dans le *Journal de Physique,* et, en particulier, dans un article ayant pour titre : *De la mesure de la force électromotrice de contact par le phénomène Peltier* (1re série, t. IX, p. 122; 1880), où les idées sont les mêmes que celles exposées dans cet article, mais où le mot de *force électromotrice* est pris comme synonyme de *différence de potentiel.*

cette quantité d'électricité de toutes les forces qui peuvent agir sur elle; d'où l'expression connue

$$V = \sum \frac{m}{r'} - \sum \frac{m}{r}$$

pour la différence de potentiel [1].

A l'intérieur d'un conducteur homogène, en état d'équilibre électrique, il ne peut y avoir ni différence de potentiel, ni force électromotrice. Une chute de potentiel ou une force électromotrice dans une pile ne peut se produire que dans une région extrêmement voisine de la surface de séparation de deux conducteurs de nature différente en contact. La force électromotrice totale d'une pile (E) est évidemment la somme algébrique des forces électromotrices (e) dont chaque contact est le siège ($E = \Sigma e$); de même, la différence de potentiel (V) qu'un électromètre constate entre les deux pôles d'une pile, en état d'équilibre, est la somme algébrique des sauts de potentiel (ν) qui se produisent à chaque contact ($V = \Sigma \nu$). Il est aisé de voir que la force électromotrice E est égale à la différence de potentiel V que présentent les pôles en circuit ouvert. Fermons, en effet, le circuit par un fil F, de même métal que les pôles, et infiniment résistant par rapport à la pile; pendant que le circuit est traversé par une quantité q d'électricité, la pile lui communique une

---

[1] Les forces *électro-electriques* sont celles qui proviennent des divers points électrisés, d'après les lois de Coulomb $\left(\frac{mm'}{r^2}\right)$; mais tant qu'on expliquera les phénomènes électriques par des forces, il faudra, de toute nécessité, faire intervenir d'autres forces que les électro-électriques, puisque les électromoteurs font mouvoir l'électricité en surmontant précisément ces dernières forces. Si celles-ci existaient seules, l'électricité nous serait inconnue, car nous n'aurions aucun moyen d'électriser un corps. De là la nécessité de spécifier dans la définition de la différence de potentiel qu'il ne s'agit que du travail des forces électro-électriques.

énergie Eq, qui est, dans le cas considéré, entièrement transformée en chaleur; or, à un infiniment petit près, toute cette chaleur est créée dans le fil F. D'autre part, la différence de potentiel entre les pôles est restée V, à un infiniment petit près aussi; par conséquent, la quantité de chaleur créée dans le fil F, dont les deux bouts présentent une différence de potentiel V, est équivalente à Vq; d'où $Vq = Eq$, ou $V = E$.

Mais de ce que $\Sigma\nu$ égale Σe, il ne faut pas conclure que ν est égal à e. Ainsi, au contact de deux métaux de nature différente, il ne peut pas y avoir de force électromotrice de valeur notable, car il ne peut pas se produire une diminution d'énergie potentielle par action chimique, et la seule source d'énergie est la chaleur prise au milieu extérieur par le passage de l'électricité d'après le phénomène Peltier; or, la force électromotrice correspondant à cette destruction de chaleur est de quelques millièmes de volt seulement. La différence de potentiel vraie entre deux métaux au contact est, au contraire, de l'ordre de grandeur du volt, comme je l'ai montré dans un précédent article (1), et comme je le montrerai de nouveau dans la troisième Partie de ce Mémoire.

En revanche, la différence de potentiel entre le mercure et un électrolyte qui le baigne est nulle quand la surface mercurielle a été polarisée de façon à présenter le maximum de constantes capillaires. M. Lippmann a démontré, en effet, que, dans ce cas, la couche électrique double est nulle, et j'ai déjà eu l'occasion de faire remarquer que cela ne pouvait avoir lieu, d'après les lois de Coulomb, que si la différence de potentiel est nulle entre les deux conducteurs (2). Mais la force électromotrice de la surface polarisée n'est pas nulle, puisqu'elle fait équi-

---

(1) *Journal de Physique,* 2e série, t. VI, p. 374.
(2) *Journal de Physique,* 2e série, t. II, p. 116.

libre à la force électromotrice qui a produit cette polarisation et qui la maintient; si l'on vient à retirer celle-ci du circuit, la surface mercurielle se dépolarise en donnant lieu à un mouvement de l'électricité.

II.

ÉGALITÉ DU POTENTIEL ENTRE UN MÉTAL ET UNE DISSOLUTION D'UN SEL DE CE MÉTAL EN CONTACT AVEC LUI.

M. Lippmann a découvert qu'un métal liquide, comme le mercure, s'écoulant à l'intérieur d'un électrolyte constitue un électromoteur ([1]); si le métal qui s'écoule est isolé, il prend rapidement un potentiel constant différent du potentiel du même métal placé au fond du vase où se trouve l'électrolyte.

L'explication de ce phénomène est simple. Supposons, pour fixer les idées, que le métal qui s'écoule soit primitivement à un potentiel plus élevé que l'électrolyte; la surface de contact de ce liquide et du métal est alors le siège d'une couche électrique double, la couche d'électricité positive étant sur le métal, et la couche d'électricité négative étant sur l'électrolyte. Si maintenant l'étendue de cette surface de contact augmente par suite du grossissement d'une goutte, la charge positive totale de la surface de cette goutte augmente aussi, car la charge par unité de surface tend à rester constante. Or, l'électricité positive ne peut pas passer directement de l'électrolyte à l'électrode, sans entraîner la décomposition de celui-là; donc tant qu'il n'y a pas électrolyse, l'augmentation de charge de la goutte métallique, pendant qu'elle grossit, ne peut se faire qu'aux dépens de la charge du reste de l'électrode dont elle fait partie; le potentiel de celle-ci diminue donc, si elle est isolée, et se rapproche ainsi de celui de l'électrolyte.

([1]) *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 41.

Chaque goutte en tombant, emportant avec elle sa charge positive, le potentiel de l'électrode décroît très rapidement jusqu'à devenir *égal à celui de l'électrolyte :* à partir de ce moment seulement, la couche double est nulle, et les gouttes en se détachant n'enlevant plus d'électricité à l'électrode, le potentiel de celle-ci devient constant. Dans cet état, l'électrode est polarisée en général, puisqu'elle ne présente plus avec le liquide la différence de potentiel normale.

La différence de potentiel v qui existe alors entre le métal A qui s'écoule et le métal B de même nature qui est au repos au fond du vase renfermant l'électrolyte *représente ainsi la différence du potentiel vrai entre le métal* B *et l'électrolyte qui le baigne* (1). Du reste, en ayant soin de réunir par un siphon contenant l'électrolyte le vase où se trouve l'électrode B à celui où se produit l'écoulement, pour que les gouttes de métal ne tombent pas sur B, on évite toute polarisation de cette électrode, et v représente la différence de potentiel normale du métal et de l'électrolyte qui le baigne.

Comme ces électromoteurs ont un débit comparable à celui d'une pile d'une résistance qui n'a rien d'exagéré, la mesure de la force électromotrice v de ceux-ci peut se faire par une méthode électrométrique quelconque avec la plus grande facilité. J'ai presque toujours employé la

(1) En réalité, à cause du phénomène de la dépolarisation spontanée, le métal qui s'écoule reste toujours à un potentiel un peu supérieur à celui de l'électrolyte (dans l'hypothèse où il est supérieur dans les conditions normales), car le potentiel de ce métal devient constant quand la quantité d'électricité positive emportée par la goutte de métal devient égale à celle apportée par la dépolarisation spontanée.

Il en résulte que la différence de potentiel entre A et B reste un peu inférieure à la différence de potentiel entre B et l'électrolyte. Mais l'erreur qui en résulte est évidemment nulle quand l'expérience constate l'égalité de potentiel entre A et B malgré l'écoulement, ce qui est le cas des expériences rapportées ici.

méthode précise qui consiste à opposer l'électromoteur à un compensateur dont on fait varier la force électromotrice jusqu'à équilibrer exactement celle de l'électromoteur, la compensation étant constatée au moyen d'un électromètre capillaire ([1]).

Il n'y a pas que le mercure qui peut être employé dans ces expériences : des amalgames de cuivre ou de zinc, renfermant assez peu de ces métaux pour être parfaitement fluides, se comportent pourtant dans une pile absolument comme du cuivre ou du zinc amalgamé solide, dès que la teneur en cuivre ou en zinc dépasse une certaine valeur, excessivement faible pour le zinc, un peu plus grande pour le cuivre. Ces amalgames équivalent ainsi à du zinc ou à du cuivre pour les phénomènes de différence de potentiel au contact, et la méthode que nous venons de décrire permet de déterminer leur excès de potentiel normal sur l'électrolyte qui les baigne.

En appliquant cette méthode générale au cas particulier où l'électrolyte est formé par un sel du métal étudié, je suis arrivé à un résultat fort simple :

Un métal baigné par une dissolution de l'un de ses sels est au même potentiel que la dissolution.

On trouve, en effet, pour v :

			v.
Amalgame de zinc	dans	sulfate de zinc...	+ 0,002
»	»	chlorure de zinc.	+ 0,001
»	»	azotate de zinc..	— 0,001
Amalgame de cuivre dans sulf. de cuivre..			+ 0,001
Mercure dans azotate de mercure.......			0,000

(tandis que mercure dans sulfate de zinc donne $+0^{v},520$).

Le défaut d'identité absolue qui existe entre la surface incessamment renouvelée du métal qui s'écoule et celle du

---

([1]) Voir *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 145. Le compensateur employé était celui indiqué par M. Bouty, consistant en deux boîtes de résistances pareilles traversées par un même courant.

métal qui s'est écoulé suffit à expliquer les très légères différences de potentiel observées.

On peut faire à la démonstration de cette loi l'objection suivante. Dans le cas général, d'après l'explication rappelée ci-dessus, l'électrode d'où s'échappent les gouttes se polarise, et c'est grâce à cette polarisation qu'elle se met au même potentiel que le liquide électrolytique. Dans le cas où ce liquide est une dissolution d'un sel du métal qui forme l'électrode, on sait, d'après les expériences de M. Lippmann, que ce métal ne peut pas se polariser; par conséquent, son excès de potentiel sur celui de l'électrolyte ne peut varier par l'écoulement, et la démonstration pèche par la base.

Il est facile de réfuter cette objection en examinant le résultat même de l'expérience. L'électrode qui donne naissance aux gouttes et l'électrode capillaire de l'électromètre à laquelle elle est reliée forment un système isolé; malgré le gonflement d'une goutte, la colonne capillaire conserve une position absolument fixe dans le tube (ce qui n'a pas lieu, comme nous le verrons dans un prochain Mémoire, quand le métal s'écoule dans un électrolyte qui n'est pas un de ses sels); or, cette invariabilité de position montre : 1° qu'aucune trace d'électricité n'est fournie par la colonne capillaire à la goutte, quand elle se gonfle ou quand elle se rétracte; 2° que la différence de potentiel entre la goutte et le liquide qui la baigne ne varie pas pendant le gonflement. Or, supposons que, contrairement à la loi indiquée ci-dessus, le métal de la goutte soit à un potentiel plus élevé que le liquide électrolytique et, pour fixer les idées, considérons le cas de l'amalgame de zinc dans le sulfate de zinc. Pendant que la goutte se gonfle, la charge positive de celle-ci varierait proportionnellement à la surface, puisque, la différence de potentiel entre la goutte et l'électrolyte ne variant pas, il en serait de même de la charge par unité de surface. Puisqu'il n'y a pas d'électricité ap-

pelée du dehors, il faudrait que cette augmentation de charge positive de la goutte se fît par le passage de l'électricité positive de l'électrolyte à l'électrode, en laissant l'électricité négative sur l'électrolyte; mais, d'après tout ce que nous savons, ce passage de l'électricité ne peut pas se faire sans décomposition de l'électrolyte; dans le cas actuel, ce serait du zinc qui viendrait s'ajouter à l'amalgame de zinc, laissant l'anion SO^4 chargé d'électricité négative dans la couche superficielle. La nature de la surface de l'électrolyte serait ainsi profondément modifiée, puisque ZnO, SO^3 serait remplacé par SO^4, et il n'en résulterait aucun changement dans la différence de potentiel entre l'électrolyte et l'électrode. Ce dernier point est inadmissible, quand on sait que les plus légères modifications dans la nature chimique d'une électrode ou d'un électrolyte au contact entraînent une variation dans la différence de potentiel. Si l'on supposait, au contraire, le métal de la goutte à un potentiel moindre que celui de l'électrolyte, il suffirait d'examiner ce qui se passe lorsque la goutte diminue de surface pour être conduit à la même impossibilité.

Admettra-t-on, pour échapper à la difficulté de la variation de la nature chimique des corps au contact sans variation de la différence de potentiel, qu'aussitôt qu'on met du zinc au contact du sulfate de zinc, ce sel est décomposé, une portion du zinc passant sur le métal pour former la partie positive de la couche double, et que SO^4, chargé d'électricité négative, reste au contact du zinc? On sait bien, au contraire, que, si l'on pouvait mettre SO^4 au contact du zinc, il s'y combinerait immédiatement pour former ZnO, SO^4.

Je crois qu'il est préférable d'admettre la loi simple exposée ci-dessus, plutôt que ces hypothèses invraisemblables.

Examinons une conséquence de cette loi.

Dans une pile type Daniell, où les deux électrodes (M et M′) plongent respectivement dans une dissolution de leur sel (L et L′), les deux sels dérivant du même acide, en appelant P le métal qui forme les pôles, on a identiquement pour la différence de potentiel V entre ceux-ci

$$V = P \mid M + M \mid L + L \mid L' + L' \mid M' + M' \mid P;$$

en vertu de la loi de Volta, on a

$$M' \mid P + P \mid M = M' \mid M$$

et, en vertu de la loi énoncée ci-dessus,

$$M \mid L = M' \mid L' = 0;$$

d'où

$$V = L \mid L' + M' \mid M = M' \mid M - L' \mid L. \tag{1}$$

D'autre part, on a

$$V = E;$$

et la force électromotrice E de la pile est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée par la substitution du métal de l'anode au métal de la cathode dans le sel de l'acide considéré, si toutefois on néglige les phénomènes Peltier aux électrodes, assez faibles le plus souvent. Sous cette réserve, la relation (1) nous montre que :

La quantité de chaleur créée par la substitution d'un métal à un autre dans un sel est proportionnelle à la différence entre le saut de potentiel que présentent ces métaux en contact (M′ | M) *et le saut de potentiel que présentent les dissolutions des deux sels en contact* (L′ | L).

III.

LIMITE ENTRE LA POLARISATION ET L'ÉLECTROLYSE.

Les phénomènes de polarisation qui se produisent dans un voltamétre ordinaire sont assez compliqués, parce qu'ils ont lieu à la fois à l'anode et à la cathode. Dans ce qui suit, je me suis occupé des phénomènes qui se produisent à la cathode, m'étant servi d'une anode impolarisable, comme celles qui se trouvent dans les piles, du reste.

Supposons d'abord qu'à l'aide d'un compensateur on ait annulé la force électromotrice qui peut exister dans le circuit du voltamètre, si celui-ci n'est pas symétrique; si l'on vient alors à faire varier la force électromotrice du compensateur, de façon qu'un courant puisse se produire et sortir du voltamètre par l'électrode polarisable C, deux effets peuvent se produire : 1° si la force électromotrice du compensateur a été peu modifiée, un simple phénomène de polarisation se produit pour la cathode C, sans décomposition visible du liquide, et le flux d'électricité cesse rapidement; 2° si la force électromotrice du compensateur a été plus profondément modifiée, le liquide est décomposé, il y a électrolyse.

Quel est le moment où la polarisation cesse et où l'électrolyse commence?

L'expérience m'a conduit à une loi fort simple qui répond à cette question :

La polarisation cesse et l'électrolyse commence à partir du moment où la couche électrique double qui existait au contact du liquide et de la cathode a été rendue nulle par polarisation.

Cette loi peut encore s'énoncer ainsi :

Tant que le potentiel de la cathode est supérieur à celui de l'électrolyte, l'électrolyse ne se produit pas : celle-ci se produit dès que le potentiel de la cathode est de-

venu inférieur d'une quantité infiniment petite à celui de l'électrolyte.

Voici l'observation qui m'a mis sur la voie de la loi qui vient d'être énoncée. Un électromètre capillaire était placé sur le circuit d'un compensateur, les deux pôles de celui-ci étant reliés respectivement aux deux mercures de l'électromètre, et je cherchais la force électromotrice P qu'il fallait donner au compensateur pour rendre la constante capillaire maximum; j'observai plusieurs fois qu'une bulle d'hydrogène se formait dans le tube capillaire pour une force électromotrice très peu supérieure à P, tandis que pour une force électromotrice inférieure à P, même en attendant très longtemps, aucune bulle d'hydrogène ne se produisait. Or, comme nous l'avons rappelé plus haut, au moment où la constante capillaire passe par son maximum, la couche électrique double de l'électrode capillaire est nulle, et l'électrode est au même potentiel que l'électrolyte.

Pourtant, le phénomène observé ainsi présentait quelques irrégularités : on pouvait parfois dépasser beaucoup la force électromotrice P sans voir la bulle se former. Je pensai alors que, dans ce cas, l'hydrogène, tout en se produisant, ne pouvait apparaître sous forme gazeuse, faute d'une bulle de gaz préexistant dans le tube capillaire, de même qu'un liquide ne peut bouillir que si un gaz existe au préalable au sein du liquide [1]. Pour m'assurer de la justesse de cette explication, je modifiai l'expérience de la ma-

---

[1] Il y a là une loi générale : *Un corps ne peut prendre la forme gazeuse au sein d'un liquide que si une bulle de gaz préexiste.* C'est une conséquence des lois de la Capillarité. Supposons, en effet, une bulle gazeuse sphérique, comme elles le sont toujours quand elles sont petites, de rayon R; la force élastique dans l'intérieur de la bulle est supérieure à la force élastique capillaire $\left(\frac{2A}{R}\right)$; or, celle-ci tend vers l'infini quand R tend vers zéro. Ainsi, il faudrait que le gaz pût posséder une force élastique infinie au moment de sa naissance, si au-

nière suivante. Une bulle gazeuse d'hydrogène était formée dans le tube capillaire en donnant, pendant un temps très court, au compensateur une force électromotrice très supérieure à P; puis, immédiatement, la force électromotrice était ramenée à une valeur k voisine de P. Je trouvai alors que, si cette force électromotrice k était supérieure à P, la bulle d'hydrogène grossissait toujours et d'autant plus vite que $k - P$ était plus considérable : l'électrolyse se produisait. Si, au contraire, k était inférieur à P, les bulles ne grossissaient jamais : l'électrolyse ne se produisait pas.

La loi a été vérifiée par cette méthode (que j'appellerai la *méthode optique*), dans le cas de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ($\frac{1}{6}$ en volume, $P = 0^v,95$), et pour l'acide précédent additionné de $\frac{1}{2000}$ de bichromate de soude ($P = 0^v,99$).

Mais la difficulté d'obtenir une bulle d'hydrogène adhérente à la colonne capillaire de mercure dans le cas de l'acide chlorhydrique m'a engagé à chercher un procédé d'investigation plus commode. J'ai eu recours alors au galvanomètre pour constater quelle était la force électromotrice qui produisait dans le circuit un courant permanent, accompagné nécessairement de l'électrolyse.

Pour cela, dans le liquide électrolytique étudié L, je plaçai une électrode de mercure A de petite surface (environ $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre); par un siphon cloisonné, le liquide L communiquait avec une dissolution d'un sel de zinc dans laquelle plongeait une large anode de zinc B, reliée à l'un des pôles du compensateur b.

---

cune bulle de rayon fini ne préexistait : ce qui est évidemment impossible.

Rappelons, à ce sujet, que M. Potier a montré que l'électrolyse d'un sel mercureux se fait soit par dépôt d'hydrogène, soit par dépôt de mercure sur la cathode, suivant que celle-ci présente des bulles gazeuses adhérentes ou n'en présente pas. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 396.)

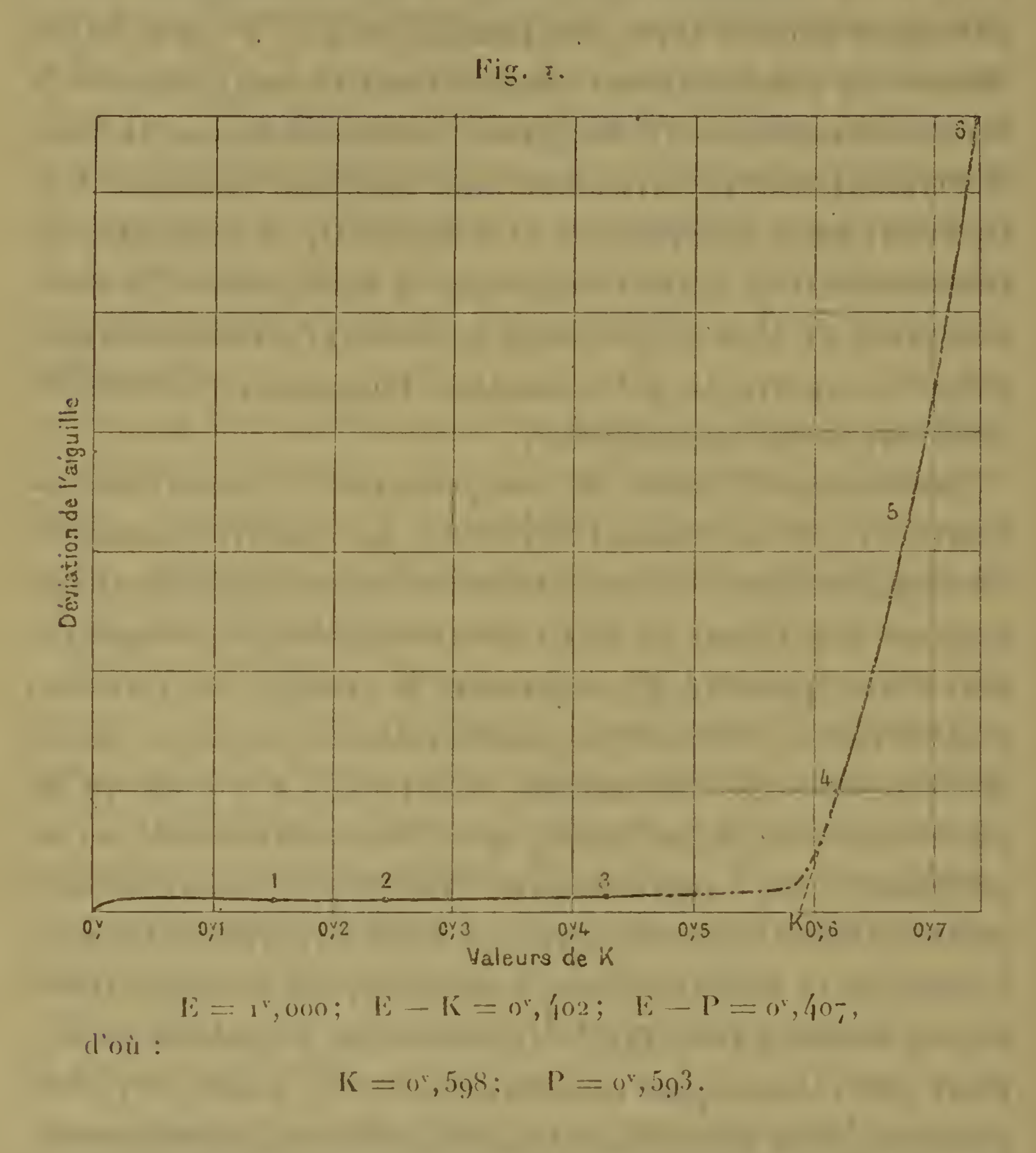
Dans le liquide L plongeait, en outre, la pointe de l'électromètre capillaire C. Au début de l'expérience, le second pôle *a* du compensateur était relié au mercure C. On cherchait alors la force électromotrice E — P qu'il fallait donner au compensateur pour obtenir le maximum de la constante capillaire (E désignant, comme ci-dessus, la force électromotrice du voltamètre dont les électrodes sont A et B) avant toute polarisation ([1]). Ceci fait, on établissait la communication entre le mercure A et le pôle *a* du compensateur et l'on plaçait dans le circuit du compensateur et du voltamètre un galvanomètre Thomson de sensibilité médiocre et un interrupteur.

En donnant d'abord au compensateur la force électromotrice E, et en fermant le circuit, on n'avait aucune déviation, puisque les forces électromotrices s'équilibraient; mais en diminuant la force électromotrice du compensateur d'une quantité k, en fermant le circuit, on obtenait une déviation, l'électricité passant dans le sens qui faisait de l'électrode A une cathode. Tant qu'il n'y avait qu'un phénomène de polarisation, que l'électrolyse de L ne se produisait pas, l'aiguille après l'oscillation se fixait à une position très voisine de zéro, mais pas au zéro exactement, à cause de la dépolarisation spontanée, qui laissait subsister un courant très faible (*courant de dépolarisation*). Pour des valeurs plus considérables de k, l'électrolyse se produisait et la déviation de l'aiguille devenait permanente, avec des valeurs de plus en plus considérables à mesure que k augmentait. En portant en ordonnées les valeurs des déviations permanentes de l'aiguille et en abscisses les valeurs correspondantes de k, on obtenait une courbe, telle que celle qui est représentée (*fig.* 1), indiquant de la façon

([1]) Quoique cela ne fût pas indispensable pour l'expérience, cette force électromotrice E était en général déterminée par le procédé habituel, en se servant d'un électromètre capillaire ordinaire.

la plus nette la valeur K de k pour laquelle l'électrolyse commençait. Or on trouve exactement $K = P$, ce qui est la démonstration de la loi énoncée ci-dessus.

Fig. 1.



$$E = 1^v,000;\quad E - K = 0^v,402;\quad E - P = 0^v,407,$$

d'où :

$$K = 0^v,598;\quad P = 0^v,593.$$

La vérification de la loi a été faite par cette méthode galvanométrique, pour le même acide sulfurique étendu au $\frac{1}{6}$, étudié par la méthode optique, et pour l'acide chlorhydrique étendu ($\frac{1}{6}$ en volume d'acide à 21° Baumé); dans ce dernier cas, la valeur de P ($0^v,59$) est très différente de celle qui correspond à l'acide sulfurique ($0^v,95$).

On ne saurait guère douter que cette loi, qui se vérifie avec tant d'exactitude pour les acides, est aussi vraie dans

le cas où l'électrolyte L est une dissolution d'un sel; mais dans ce cas sa vérification par la méthode optique est évidemment impossible, et sa vérification directe par la méthode galvanométrique n'est pas possible non plus dans le cas des sels de zinc et des sels alcalins, les seuls que j'aie étudiés, pour la raison suivante. Quand l'électrolyse commence, le métal M du sel s'allie au mercure de la cathode et change la nature chimique de cette électrode dans le sens qui diminue la force électromotrice du voltamètre pour les métaux étudiés; le métal M se dépose ainsi par électrolyse, jusqu'à ce que, par suite de cette diminution, la force électromotrice totale du circuit soit devenue nulle, et à partir de ce moment le courant cesse, ou du moins il ne persiste que le courant extrêmement faible dû à la dépolarisation spontanée. Or, il faut allier à la surface du mercure de la cathode une quantité de métal M extrêmement faible, pour obtenir ce résultat, et le temps que dure cette électrolyse est inférieur à la durée d'une oscillation de l'aiguille; de façon que le phénomène visible au galvanomètre est le même que si l'électrolyse n'avait pas eu lieu, que si un simple phénomène de polarisation s'était produit. Pourtant l'introduction du métal M dans le mercure de la cathode ne peut diminuer indéfiniment la force électromotrice du voltamètre : quand la proportion du métal M dans le mercure est assez grande pour que l'amalgame jouisse des mêmes propriétés électriques que le métal M lui-même (et il faut une très petite quantité du métal M pour qu'il en soit ainsi, dans le cas du zinc et des métaux alcalins), il est clair qu'une quantité plus grande du métal M dans la cathode mercurielle ne saurait faire varier la force électromotrice du voltamètre. Si donc, à partir de ce moment, on diminue encore la force électromotrice du compensateur, le courant passera d'une façon continue et l'aiguille du galvanomètre éprouvera une déviation permanente.

Ainsi, dans le cas d'un sel, la valeur K de k, à partir de

laquelle la déviation de l'aiguille devient permanente indique, non pas le début de l'électrolyse, mais le moment où la force électromotrice $E - k$ du compensateur devient égale à la valeur minimum de la force électromotrice du voltamètre, l'amalgame formé par le métal M et le mercure de la cathode étant assez riche en métal pour se comporter comme le métal M lui-même.

Il résulte de là une nouvelle méthode pour trouver la différence de potentiel vraie entre le métal M et le mercure au contact, par la mesure de P et de K, ou plus simplement de $E - P$ et de $E - K$; en effet, au moment où l'on a donné la force électromotrice $E - P$ au compensateur, la différence de potentiel entre le liquide L et la cathode mercurielle est nulle, puisque la couche double est nulle, et, en outre, comme l'électrolyse n'a pas encore eu lieu, si la loi est exacte, le mercure de la cathode est aussi parfaitement pur. En appelant e la somme algébrique des différences de potentiel qui existe aux divers autres contacts, entre conducteurs hétérogènes dans le circuit, on a, puisqu'il y a équilibre électrique,

$$e + E - P = 0. \tag{1}$$

Au moment où l'on a donné la force électromotrice $E - K$ au compensateur, la cathode est formée : 1° au contact du liquide L, d'une couche d'amalgames assez riches pour se comporter comme le métal M lui-même; 2° plus loin, de mercure pur. Au contact du liquide L et de l'amalgame du métal M contenu dans ce liquide, la différence de potentiel est nulle, d'après la loi exposée dans la deuxième Partie de ce Mémoire; entre l'amalgame et le mercure pur, en communication par une série d'amalgames de plus en plus dilués, mais obéissant à la loi des tensions de Volta comme tous les alliages, il existe une certaine différence de potentiel que je représenterai par M | Hg. Comme les autres contacts n'ont subi aucune

modification, la somme algébrique des sauts de potentiel dans le circuit est devenue $e + M \mid Hg$, et, comme il y a encore équilibre électrique, on a

$$(2) \qquad e + M \mid Hg + E - K = 0;$$

on tire de (1) et (2)

$$(3) \qquad M \mid Hg = (E - P) - (E - K) = K - P.$$

Dans le cas où l'électrolyte L est le sulfate de zinc, j'ai trouvé $P = 0^v,76$, $K = 1^v,27$, d'où $K - P = 0^v,51$. Or, il y a trois ans, j'avais trouvé, par une tout autre méthode [1], ce nombre $0^v,49$ pour la différence de potentiel vraie entre le zinc et le mercure au contact, avec une erreur possible de $\pm 0^v,05$. On voit ainsi que les conclusions du raisonnement précédent sont justifiées par l'expérience, ce qui est une vérification indirecte de l'exactitude de la loi étendue aux sels.

Dans le cas où l'électrolyte est l'hydrate de potasse, on trouve $P = 0^v,29$, $K = 1^v,76$, d'où $K - P = 1^v,47$. Ce nombre représente la différence de potentiel vraie entre le potassium et le mercure au contact [2].

---

[1] *Journal de Physique, loc. cit.*, ou *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 18 avril 1887.

[2] Si, au lieu d'électrolyser l'hydrate de potasse, on électrolyse un sel de potassium, on trouve pour K — P des nombres un peu différents ($1^v,39$ avec le chlorure; $1^v,41$ avec le sulfate). Mais remarquons que l'amalgame de potassium qui se forme est attaqué par l'eau et qu'il se produit dans le tube capillaire une couche permanente d'hydrate de potasse entre l'électrode et la dissolution du sel. Il résulte de là que K — P représente, dans ce cas, la différence de potentiel entre le potassium et le mercure ($1^v,47$) diminuée de la différence de potentiel entre l'hydrate de potasse et le sel de potassium employé. Ce qui prouve la justesse de cette interprétation, c'est que, si l'on interpose à l'avance de l'hydrate de potasse entre le sel et l'électrode de mercure, on trouve que la force électromotrice du compensateur E — K à partir de laquelle le courant passe d'une façon permanente est exactement la même que quand la dissolution du sel est mise directement au contact de l'électrode.

On voit par là que, dans l'application de cette méthode à la recherche

IV.

LOI DE M. LIPPMANN.

Considérons un voltamètre dont la cathode est formée du métal même qui se trouve à l'état de sel dans l'électrolyte. D'après la loi exposée dans la deuxième Partie de ce Mémoire, la couche électrique double entre le liquide et la cathode est nulle; par conséquent, d'après la loi exposée dans la troisième Partie, un flux d'électricité tendant à sortir par cette électrode doit produire l'électrolyse sans donner lieu à une polarisation préalable de la cathode, puisque celle-ci est normalement dans l'état à partir duquel l'électrolyse commence. Il résulte de là qu'*un métal ne peut pas se polariser dans un de ses sels*. C'est la loi trouvée expérimentalement par M. Lippmann, et son exactitude peut être considérée comme une vérification de la justesse des deux lois dont elle est la conséquence.

---

de la différence de potentiel des métaux au contact, il faudra employer une dissolution d'hydrate de l'oxyde du métal, toutes les fois que cet hydrate existe et est soluble dans l'eau, et non un sel quelconque.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIX (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XIX (6e SÉRIE).

15795 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.